CANDIN LITEANU

CHIMIE ANALITICĂ CANTITATIVĂ

VOLUMETRIA

EDITURA DE STAT DIDACTICĂ ŞI PEDAGOGICĂ
BUCUREŞTI — 1962

Scanned with OKEN Scanner

Ing. Șușman Alexandra

MINISTERUL ÎNVĂȚĂMÎNTULUI ȘI CULTURII

CANDIN LITEANU

PROFESOR DE CHIMIE ANALITICĂ
LA UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI" DIN CLUJ

CHIMIE ANALITICĂ CANTITATIVĂ

VOLUMETRIA

Ediția a treia

EDITURA DE STAT DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI — 1962

Scanned with OKEN Scanner

Aprobat de Ministerul Învăţămîntului şi Culturii ca Manual Didactic pentru Facultăţile de Chimie ale Universităţilor şi ale Institutelor Politehnice

Cartea este un manual pentru uzul studenţilor din învăţămîntul superior care au ca specialitate chimia, dar va putea fi folosită şi de chimiştii şi inginerii chimişti din institutele de cercetare şi din producţie.

Cartea cuprinde principalele metode de analiză volumetrică (reacţii de neutralizare, oxidoreducere, precipitare, formare de complecşi etc.), punîndu-se un deosebit accent pe partea teoretică a acestor metode. În acest mod, pe lîngă noţiunile practice, analistul îşi va însuşi şi partea teoretică, ceea ce îi va permite să poată adapta metodele cunoscute, condiţiilor specifice de desfăşurare a activităţii în producţie, respectiv de cercetare ştiinţifică.

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ LA EDIȚIA A TREIA

Ediția precedentă a Chimiei analitice cantitative. Volumetria, *apărută în 1959 și folosită atît de către studenții din învățămîntul superior cît și de către chimiștii din industrie și diferite laboratoare, s-a epuizat de peste un an. S-a simțit astfel necesitatea apariției unei noi ediții.*

În comparație cu ediția a doua, ediției a treia i-au fost aduse unele completări la partea teoretică. De asemenea, au fost completate și introduse cîteva noi metode de analiză de importanță practică.

CANDIN LITEANU

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ LA EDIȚIA A DOUA

Directivele Congresului al II-lea al P. M. R., precum și expunerea tovarășului Gh. Gheorghiu-Dej la ședința plenară a Comitetului Central al P. M. R. din 26—28 noembrie 1958 trasează un vast program de dezvoltare a economiei noastre naționale. Industriei chimice i se acordă o atenție deosebită. Se asigură nu numai o puternică creștere a volumului producției chimice în ansamblu, dar și a numărului de sortimente, precum și a calității. Productivitatea muncii va crește de asemenea mult.

În următorii 2—3 ani vor fi puse în funcțiune 8 uzine și fabrici, precum și 28 secții noi. Utilajul altor uzine va fi modernizat.

Organizarea științifică a producției în aceste fabrici și uzine implică un control tehnic riguros, care trebuie să înceapă cu recepția materiilor prime, să se extindă asupra produselor intermediare și să se termine cu verificarea produselor finite.

Plecînd de la aceste considerente este evident că pentru asigurarea unei normale desfășurări a procesului de producție în actualele noastre uzine, precum și în marile unități în curs de construcție, chimistul analist trebuie să aibă la îndemînă metode precise și rapide.

În introducerea tehnicii noi, precum și în extinderea automatizării proceselor de producție, — căi importante pentru ridicarea productivității muncii, — analiza chimică joacă un rol important. „Chimia analitică este controlul universal și infailibil al oricărui proces de producție, din oricare domeniu, atît în industria chimică propriu-zisă, cît și în metalurgie, în industria combustibililor, în instalațiile edilitare sau industriale de alimentare cu apă, în agricultură, în industria alimentară, în medicină. Calitatea și, într-o mare măsură, cantitatea întregii producții, eficiența instalațiilor noastre tehnologice, sănătatea noastră, depind de exactitatea și promptitudinea controlului analitic exercitat la locul și momentul potrivit"[1].

Nu numai pentru dezvoltarea producției, dar și pentru știință, chimia analitică are un mare rol.

Pentru lărgirea cîmpului de cunoaștere, pentru studiul transformării materiei, metodele chimiei analitice au avut și vor avea un rol esențial.

Cercetarea ce are drept scop sinteza de noi compuși se folosește în mare măsură de metodele chimiei analitice. Datele analizei chimice sînt decisive pentru lămurirea mecanismelor de sinteză și pentru evaluarea randamentelor.

---

[1] Acad. prof. *C. D. Nenițescu*, „Contemporanul", nr. 51, 1958.

Cercetarea fizico-chimică a diferitelor echilibre nu se poate lipsi de metodele chimiei analitice.

Probleme de mare importanță pentru omenire, ca acelea în legătură cu biochimia insectelor, a ciupercilor, a microbilor, a virusurilor etc., vor putea fi rezolvate în măsura în care metodele chimiei analitice vor permite urmărirea transformărilor ce se petrec în aceste microorganisme.

Pentru a putea răspunde atîtor necesități, chimia analitică trebuie să țină pasul cu cele mai noi realizări ale științei. Într-adevăr, în ultima vreme această ramură a chimiei a înregistrat progrese deosebite nu numai în ceea ce privește elaborarea de noi metode de analiză, ci și în introducerea de noi principii care lărgesc mult domeniul de activitate al chimistului analist.

Ținînd seamă, pe de o parte, de marea dezvoltare a industriei noastre, precum și de creșterea exigențelor în controlul proceselor tehnologice în unitățile noastre moderne de producție, iar pe de altă parte, datorită epuizării primei ediții a acestei lucrări, s-a simțit nevoia celei de-a doua ediții.

Experiența a arătat că această carte este folosită nu numai de studenții din diferite institute de învățămînt superior, ci și de chimiștii din industrie și din institutele de cercetări. Pentru ca lucrarea să-și atingă cît mai bine scopul, în ediția a doua au fost aduse unele îmbunătățiri.

S-a completat teoria unora din metodele de analiză (titrarea acizilor și bazelor polivalente, titrarea sărurilor cu hidroliză etc.). S-au simplificat anumite demonstrații, iar unele raționamente aproximative au fost înlocuite cu raționamente riguroase (titrarea prin precipitare etc.). S-au introdus metode cu un mare grad de exactitate, apărute în literatura de specialitate din ultimii ani.

A fost considerabil prelucrat capitolul de complexometrie, completat cu teoria și practica metodelor de titrare cu complexoni. Avînd în vedere largile posibilități deschise chimiei analitice de folosirea reacțiilor cu formare de complecși, se poate presupune că aceste completări la capitolul metodelor complexometrice vor aduce foloase multiple atît studenților, cît și celor ce folosesc în producție această lucrare.

În actuala ediție capitolele III și IV au fost contopite în unul singur (capitolul III) și astfel cartea cuprinde numai șase capitole.

CANDIN LITEANU

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ LA EDIȚIA ÎNTÎI

Una dintre problemele cele mai importante pe care trebuie să le rezolve chimistul este aceea a determinării compoziției unei anumite substanțe, sau a unui material, adică a stabilirii diferitelor elemente, ioni sau molecule care intră în compoziția acelui material. Ramura chimiei, care cercetează și aplică metodele chimice și fizico-chimice de analiză pentru studiul materiei, este chimia analitică, iar rolul pe care-l are sau pe care îl poate avea în dezvoltarea producției și a științei este dintre cele mai însemnate.

Dezvoltarea modernă a tehnicii și a științei reclamă metode de analiză cît mai precise și rapide. Trebuie să considerăm ca definitiv îndeplinită trecerea chimiei analitice din epoca empirismului, adică din epoca în care nu se mărginea decît la instituirea rețetelor de analiză, într-o epocă în care chimistul analist poate să prevadă desfășurarea proceselor analitice și, în consecință, poate stabili în prealabil condițiile de lucru pentru obținerea unui anumit rezultat.

Trecerea chimiei analitice din stadiul rețetelor de analiză în stadiul acesta cu mult mai înaintat a fost posibilă numai datorită pătrunderii necondiționate a metodelor chimiei fizice, a cuceririlor moderne ale chimiei anorganice și organice, în chimia analitică.

Chimistul analist care nu posedă în măsură suficientă bazele teoretice ale chimiei analitice va fi, în cel mai bun caz, un simplu executant de analize în serie. Laboratoarele uzinelor și cele de cercetări au nevoie de chimiști analiști care să poată adapta metodele cunoscute, condițiilor specifice de desfășurare a activității de producție, respectiv de cercetare științifică. Avînd în vedere uriașa dezvoltare a tehnicii și științei, chimistul analist, în oricare laborator ar lucra, nu trebuie să uite că el poate fi un factor de progres numai dacă laboratorul său va putea răspunde precis și la timp întrebărilor pe care uzina sau instituția de cercetări științifice le pune zilnic pentru asigurarea unei desfășurări optime a procesului de producție.

Plecînd de la aceste considerente a fost alcătuit prezentul manual de analiză volumetrică, destinat studenților din institutele de învățămînt superior, precum și chimiștilor din producție.

Acest manual este împărțit în șapte capitole, după tipul de reacție care stă la baza metodelor de lucru discutate, și anume capitolele metodelor: de neutralizare, redox, de precipitare, cu formare de complecși, cu formare de combinații puțin disociate etc.

Primul capitol tratează probleme comune tuturor metodelor volumetrice de analiză. Acest capitol, și deci manualul, începe cu tratarea prelucrării

Scanned with OKEN Scanner

rezultatelor analizei chimice și în general a oricărui șir de determinări, problemă foarte importantă, dar care încă nu este suficient folosită. Considerațiile cuprinse în această parte pot fi folosite nu numai pentru prelucrarea rezultatelor analizei chimice, ci, așa cum de altfel arată și titlul, și pentru prelucrarea oricărei determinări, ca: verificarea aparaturii, stabilirea titrului etc. Pentru aceste motive s-a considerat nimerit ca ele să fie chiar la începutul manualului. Tot în acest capitol se expune pe scurt teoria modernă a soluțiilor.

Toate celelalte capitole conțin la început o parte teoretică care stă la baza respectivelor metode de analiză și apoi o serie dintre cele mai importante și caracteristice metode, cu o descriere suficient de amănunțită pentru a putea fi executate.

Sesizarea de către cititori a lipsurilor va fi primită cu recunoștință.

CANDIN LITEANU

Scanned with OKEN Scanner

TABLA DE MATERII

Pag.

Prefaţă la ediţia a treia 3
Prefaţă la ediţia a doua 5
Prefaţă la ediţia întîi 7
Introducere 15

Cap. I. Generalităţi 17

a. Prelucrarea rezultatelor analizei chimice 17
b. Curăţirea vaselor de sticlă 25
c. Măsurareá volumelor. Aparatura 26
d. Erorile la măsurarea volumelor 31
e. Verificarea vaselor de măsurat volume 36
f. Corecţia de cîntărire exactă în aer 39
g. Echivalent-gram 40
h. Exprimarea concentraţiilor 42
i. Titrul soluţiilor 45
j. Factorul unei soluţii 47
k. Obţinerea soluţiilor exact normale din soluţii aproximativ normale cu $F > 1$ 48
l. Substanţe etalon sau titrimetrice 48
m. Despre dizolvanţi 49
n. Activitatea şi coeficientul de activitate 52
o. Constanta termodinamică de echilibru 62

Cap. II. Volumetria prin reacţii de neutralizare 64

A. Introducere 64

a. Disocierea apei 64
b. Acizi, baze, neutralizare, săruri 70
c. Exponent de hidrogen, pH 74
d. Calculul concentraţiei ionilor de hidrogen în soluţiile de acizi şi baze . . 78
e. Calculul concentraţiei ionilor de hidrogen în soluţiile de săruri. Hidroliza . . . 81
f. Hidroliza sărurilor acizilor şi bazelor polivalente 92
g. Calculul concentraţiei ionilor de hidrogen în soluţiile tampon 97
h. Indicatori de pH (acido-bazici) 97
i. Soluţii de comparaţie (soluţii tampon) 117
j. Alegerea indicatorului la titrarea prin neutralizare 119
k. Eroarea de titrare în titrimetria prin neutralizare 120

Pag.

B. Acidimetria 131

a. Stabilirea titrului unei soluţii $10^{-1}n$ de hidroxid de sodiu 131
b. Neutralizarea acizilor tari cu baze tari. Curba de titrare 133
c. Neutralizarea acizilor slabi cu baze tari. Curba de titrare 139
d. Neutralizarea acizilor slabi cu baze slabe 146
e. Neutralizarea amestecurilor de acizi 150
f. Neutralizarea acizilor polivalenţi 160
g. Titrarea sărurilor cu hidroliză (Titrimetria prin reacţii de deplasare) . . . 166

C. Alcalimetria 178

a. Stabilirea titrului unei soluţii de acid clorhidric 178
b. Neutralizarea bazelor tari cu acizi tari. Curba de titrare 180
c. Neutralizarea bazelor slabe cu acizi tari. Curba de titrare 183
d. Neutralizarea bazelor slabe cu acizi slabi. Curba de titrare 187
e. Neutralizarea amestecurilor de baze 189
f. Neutralizarea bazelor polivalente 191
g. Titrarea sărurilor cu hidroliză acidă ale bazelor monovalente. Curba de titrare

Cap. III. Volumetria prin reacţii de oxido-reducere (redox) 200

I. Generalităţi 200

a. Reacţii de oxido-reducere (reacţii cu schimb de electroni) 200
b. Potenţial redox 205
c. Potenţial normal redox 207
d. Potenţial normal aparent 208
e. Soluţii tampon redox 209
f. Amfoliţi redox 210
g. Stabilitatea sistemelor redox în apă 211
h. Echivalentul-gram în reacţiile redox 213
i. Modificarea potenţialului redox 213
j. Viteza reacţiilor redox 221
k. Modificarea echilibrului în reacţiile redox 223
l. Calculul constantei de echilibru în reacţiile redox 224
m. Calculul raportului concentraţiilor la punctul de echivalenţă în titrarea redox 228
n. Calculul potenţialului la punctul de echivalenţă în titrarea redox 231
o. Calculul curbei de titrare prin reacţii redox 233
p. Titrarea amestecurilor de reducători 240
r. Titrarea amestecurilor de oxidanţi 244
s. Indicatori redox 247
ş. Alegerea indicatorului la titrarea redox 256
t. Eroarea de titrare în titrimetria redox 257
u. Despre rH 262
v. Despre exponentul redox pOx 263

II. Dozarea reducătorilor cu ajutorul soluţiilor oxidante 271

A. Permanganometria 271

a. Permanganometria în mediu puternic acid 271
b. Dozări permanganometrice în soluţie puternic acidă (pH $\approx$ 0) 276
c. Dozări directe 276
d. Dozări indirecte (dozarea permanganometrică a oxidanţilor) 281
e. Permanganometria în soluţie neutră sau aproape neutră 283
f. Permanganometria în mediu puternic alcalin 285

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

B. Iodometria 288

a. Dozări iodometrice 292
b. Dozarea iodometrică a reducătorilor 292
c. Dozarea iodometrică a oxidanților 302
d. Dozarea iodometrică a acizilor 309

C. Bicromatometria 313

a. Prepararea și stabilirea titrului soluției de bicromat 313
b. Dozări cu ajutorul soluției de bicromat 314

D. Bromatometria 316

a. Prepararea și stabilirea titrului soluției de bromat 317
b. Dozări cu ajutorul soluției de bromat 318

E. Soluția de bromat și bromură 321

Dozări cu ajutorul soluției de bromat și bromură 321

F. Iodatometria 325

a. Iodatometria în soluții mai puțin acide (pH = 1 — 2) 325
b. Stabilirea titrului soluției de iodat 326
c. Dozări cu soluția de iodat în mediu mai puțin acid 326
d. Iodatometria în soluții puternic acide 327
e. Stabilirea titrului soluției de iodat în mediu puternic clorhidric 328
f. Dozări cu soluția de iodat în mediu puternic acid 328

G. Cerimetria 331

a. Prepararea unei soluții de sulfat ceric 331
b. Stabilirea titrului soluției cerice 332
c. Dozări cu ajutorul soluției cerice 334

III. Titrarea cu soluții reducătoare 336

A. Titanometria 336
Dozări cu soluția titanoasă 337
B. Soluția de acid oxalic 338
C. Soluția de arsenit de sodiu 338
D. Soluția de sulfat feros 339
E. Soluția de tiosulfat de sodiu 339
F. Soluția de metiloranj (Heliantometria) 340

Cap. IV. **Volumetria prin reacții cu formare de precipitate** 342

A. Curba de titrare prin precipitare 342

B. Determinarea sfîrșitului titrării în titrimetria prin precipitare 362

a. Indicatori reactivi ai ionilor 362
b. Indicatori redox folosiți în titrimetria prin precipitare 366

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

c. Indicatori de adsorbţie 369
d. Indicatori de oxido-adsorbţie 376

C. Eroarea de titrare în titrimetria prin precipitare 377
a. Titrarea anionilor 377
b. Titrarea cationilor 380

D. Metode volumetrice bazate pe reacţii de precipitare 382
a. Metode de titrare a anionilor prin reacţii de precipitare 382
b. Dozarea cationilor prin reacţii de precipitare 412

E. Volumetria prin precipitare hidrolitică 418
a. Curba de titrare prin precipitare hidrolitică 419
b. Indicatori folosiţi în volumetria prin precipitare hidrolitică 425
c. Dozări prin reacţii de precipitare hidrolitică 426

Cap. V. Volumetria prin reacţii cu formare de complecşi. Complexometria 429

A. Volumetria care utilizează reacţii cu formare de complecşi în trepte . . . 429
a. Curba de titrare 430
b. Eroarea de titrare 433
c. Dozări prin reacţii cu formare de complecşi în trepte 435

B. Volumetria care utilizează reacţii în care complexul nu se formează în trepte (chelatometria) 457
a. Importanţa analitică a efectului de chelatizare 458
b. Despre complexoni 460
c. Stabilitatea complexonaţilor 465
d. Indicarea sfîrşitului titrării în titrimetria cu complexoni 469
e. Curba de titrare complexometrică 476
f. Alegerea indicatorului la titrarea cu complexoni 482
g. Eroarea de titrare în titrimetria cu complexoni 482

C. Metode de dozare a cationilor 485
a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de complexon III 485
b. Titrarea soluţiilor cu un singur cation 486
c. Titrarea amestecurilor de cationi 496

D. Metode de dozare a anionilor 507

Cap. VI. Volumetria prin reacţii cu formare de combinaţii puţin disociate 509

a. Curba de titrare 510
b. Eroarea de titrare 512
c. Prepararea şi titrarea soluţiei de azotat mercuric 514
d. Dozări prin reacţii cu formare de combinaţii puţin disociate 516

Anexe 519

A. Titrări cu punct final extras 519

B. Determinarea intervalului de viraj al indicatorilor 520
a. Metoda spectrofotometrică 522
b. Metoda colorimetrică 525

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

Tabele

Greutăţile atomice ale elementelor (1961) 527
Constantele de disociaţie ale unor electroliţi la temperatura obişnuită 528
Acizi anorganici 528
Baze anorganice 530
Acizi organici 531
Baze organice 534
Amfoliţi 537
Potenţialele normale redox ale unor sisteme 538
Solubilitatea în apă a unor substanţe greu solubile la temperatura obişnuită . 540
Constantele de nestabilitate ale unor complecşi 542

Index alfabetic 545

Scanned with OKEN Scanner

INTRODUCERE

Metodele de analiză cantitativă se pot împărți în două mari clase: metode *gravimetrice* și metode *volumetrice*. Considerînd reacția generală:

$$mA + nB \rightleftharpoons pC + qD,$$

în care D este un precipitat, atunci în *analiza gravimetrică* acest precipitat se izolează de restul soluției, se aduce la o compoziție bine definită și apoi se cîntărește. Cunoscînd reacția de bază, din greutatea precipitatului D se poate calcula ușor cantitatea de substanță A sau B, conținută în proba luată în lucru.

În *analiza volumetrică* se măsoară volume de soluție de concentrație cunoscută, ceea ce explică denumirea. Domeniul volumetriei care se ocupă cu măsurarea volumelor de gaze a căpătat denumirea de *analiză de gaze*.

Dacă se consideră reacția generală de mai sus, se poate determina cantitatea lui B dintr-un anumit volum de soluție. În acest scop se poate folosi o soluție A de concentrație cunoscută, sau, cu alte cuvinte, o soluție titrată. Dacă printr-un mijloc oarecare se pot obține indicații asupra momentului cînd B a fost angajat în reacție cu A, conform ecuației chimice de bază, deci conform raporturilor stoechiometrice, atunci se întrerupe adaosul soluției lui A și apoi printr-un calcul simplu se poate deduce cantitatea substanței B, plecînd de la cantitatea cunoscută de substanță A din volumul de soluție folosit. Determinarea făcută este o titrare; stadiul titrării care corespunde cu adaosul cantității echivalente de reactiv se notează evident cu 100%, se numește *punct de echivalență* și este indicat prin diferite metode (de exemplu, printr-o schimbare de culoare a unei substanțe, numită *indicator*). Dacă ne referim la variația uneia dintre proprietățile soluției (exponent de hidrogen, potențial, concentrația soluției pentru un anumit ion sau moleculă), atunci valoarea acestei proprietăți în momentul cînd s-a adăugat cantitatea echivalentă de reactiv, deci pentru punctul de echivalență, se numește *p*H de echivalență, potențial de echivalență etc.

Volumul de soluție care conține cantitatea echivalentă de A (de reactiv), deci volumul consumat pînă la punctul de echivalență, se numește *volum de echivalență*. Cele arătate constituie principiul analizei volumetrice sau *volumetriei*, care se poate împărți în mai multe capitole, după tipul de reacție care stă la baza titrării. Acest manual întrebuințează următoarea clasificare: 1) volumetria prin reacții de neutralizare; 2) volumetria prin

reacţii redox; 3) volumetria prin reacţii de precipitare; 4) volumetria prin reacţii cu formare de complecşi şi 5) volumetria prin reacţii cu formare de combinaţii puţin disociate (mercurimetria).

Problema de bază a volumetriei constă în determinarea volumului de echivalenţă, deci a punctului de echivalenţă.

Cu cît variaţia proprietăţii urmărite, adică cu cît raportul $\frac{\Delta P}{\Delta C}$, respectiv $\frac{\Delta P}{\Delta V}$, are o valoare mai mare la punctul de echivalenţă, cu atît sesizarea sfîrşitului titrării prin oricare din mijloacele folosite va fi mai uşoară.

Valoarea acestui raport la punctul de echivalenţă este în legătură cu stabilitatea substanţei care rezultă din reacţia de titrare (hidroliză, solubilitate, disocierea complecşilor etc.). De aceea, în analiza volumetrică se folosesc, în general, reacţiile din care rezultă combinaţii stabile.

Volumetria, care pentru determinarea punctului de echivalenţă se foloseşte de indicatori, se mai numeşte şi *volumetria chimică*, spre deosebire de *volumetria fizico-chimică*, sau instrumentală, care în acest scop se serveşte de determinarea unei anumite proprietăţi a soluţiei cu ajutorul unui aparat, în tot decursul adaosului soluţiei cu care se titrează. Se măsoară acea proprietate (potenţial, conductibilitate, indice de refracţie etc.) care în vecinătatea punctului de echivalenţă va avea variaţii mari şi, astfel, prin calcul sau grafic, se va putea determina volumul corespunzător variaţiei maxime a acestei proprietăţi, adică volumul de echivalenţă.

Dintre aceste metode, cele mai cunoscute sînt conductometria, potenţiometria, amperometria şi refractometria. Aceste metode se mai pot numi şi metode de titrare fizico-chimice şi constituie în mare parte domeniul analizei fizico-chimice. Tot din acest capitol fac parte şi acele metode în care se lucrează cu soluţii de comparaţie de concentraţie cunoscută şi astfel, determinînd valoarea proprietăţii urmărite şi raportînd-o la valoarea stabilită pentru soluţia de comparaţie, se calculează concentraţia soluţiei analizate. Dintre aceste metode face parte analiza polarografică şi colorimetria.

Este evident că exactitatea acestor metode va depinde în mare măsură de exactitatea determinării concentraţiei soluţiei etalon cu o metodă adecvată gravimetrică sau titrimetrică (chimică, sau fizico-chimică).

Din acest motiv, aceste metode se mai numesc şi *neindependente*. Metodele (nu numai volumetrice) care permit determinarea unui component al soluţiei printr-o reacţie directă se mai numesc şi metode *independente* sau *absolute*.

Scanned with OKEN Scanner

I. Generalităţi

a. Prelucrarea rezultatelor analizei chimice

Analiza chimică constituie un ansamblu al unui şir de operaţii ca : titrarea, cîntărirea, filtrarea etc., pentru efectuarea cărora se foloseşte o aparatură specială şi de aceea rezultatele analizei chimice pot şi trebuie prelucrate după metoda statisticii matematice.

În statistica matematică, prin eroare sau abatere se înţelege diferenţa între valoarea găsită experimental şi valoarea adevărată şi, ca în oricare determinare experimentală, şi în analiza chimică pot interveni două tipuri de erori : erori sistematice şi erori intîmplătoare. Suma erorilor sistematice, într-un şir de determinări oricît de mare, are o valoare finită pozitivă sau negativă. Suma erorilor întîmplătoare, pentru un şir de determinări suficient de mare, este nulă şi tocmai aceasta deosebeşte erorile întîmplătoare de cele sistematice.

Erorile sistematice se pot elimina sau se pot determina. O dată determinată, pentru un aparat sau pentru o metodă, eroarea sistematică se va aduna sau se va scădea din rezultatul obţinut. Să considerăm astfel că, după o anumită metodă de analiză, rezultatele sînt întotdeauna mai mici cu 0,25%. De aici reiese că rezultatul final se va obţine adăugînd 0,25% la valoarea obţinută.

Erorile întîmplătoare nu se pot elimina şi legile fenomenelor întîmplătoare se studiază în general de teoria probabilităţilor. Concluziile acestei teorii nu sînt absolut sigure, ci numai cele mai probabile.

Concluziile teoriei erorilor de măsurare se pot aplica numai dacă măsurătoarea, în cazul nostru numai dacă analiza chimică, se repetă de mai multe ori. Este necesar în acelaşi timp ca fiecare determinare să aibă aceeaşi precizie. Experienţa arată că erorile cu valori absolute mari se întîlnesc mai rar decît cele cu valori mici.

Din cauza multiplelor operaţii necesare pentru obţinerea unui rezultat, într-o analiză chimică se poate admite că erorile întîmplătoare ale determinărilor individuale se supun legii de distribuţie normală, după curba în clopot a lui Gauss, a cărei ecuaţie este următoarea (legea diferenţială de probabilitate) :

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\overline{X}-x)^2}{2\sigma^2}},$$

în care $\overline{X}$ este media aritmetică generală calculată dintr-un număr mare de determinări şi se poate socoti că este chiar valoarea adevărată ; ea se calculează cu ajutorul următoarei formule :

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2 + \ldots + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n} X_i}{n}.$$

σ este eroarea medie pătratică a unei determinări individuale şi se calculează cu ajutorul formulei :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\overline{X} - X_i)^2}{n}}.$$

Eroarea medie pătratică a unei determinări, adică indicele σ, caracterizează precizia metodei de lucru şi este în legătură cu împrăştierea determinărilor în jurul mediei aritmetice sau, cu alte cuvinte, cu concordanţa determinărilor.

Pentru a caracteriza dispersia (împrăştierea) determinărilor în jurul mediei se foloseşte adesea noţiunea de varianţă (dispersie), care se calculează cu ajutorul formulei :

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (\overline{X} - X_i)^2}{n}.$$

Limita intervalului de o parte şi de alta a mediei aritmetice, în care se găseşte o determinare oarecare, este dată de expresia : $z\sigma$. Aşadar se poate scrie : $\overline{X} - z\sigma < X_i < \overline{X} + z\sigma$.

Intervalul de o parte şi de alta a mediei aritmetice, în care se găseşte valoarea adevărată A, sau ceea ce se numeşte intervalul de încredere, este dat de relaţia :

$$\overline{X} - z\frac{\sigma}{\sqrt{n}} < A < \overline{X} + z\frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \text{ în care } \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \sigma_{\overline{X}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\overline{X} - X_i)^2}{n^2}}$$

se mai numeşte şi eroare medie pătratică a mediei.

Mărimea $z = \frac{|\overline{X} - X|}{\sigma}$, respectiv $z = \frac{|A - \overline{X}|}{\sigma_{\overline{X}}}$, are de asemenea o distribuţie după legea normală a lui Gauss.

Valorile lui z, deci şi intervalul acesta de încredere $z\sigma_{\overline{X}}$, depinde de probabilitatea aleasă. (Se defineşte probabilitatea P, ca raportul dintre numărul de cazuri favorabile şi numărul total de cazuri posibile.)

Scanned with OKEN Scanner

În tabela 1 se dau probabilitățile P în %, pentru ca eroarea întîmplătoare a unei determinări să fie egală sau mai mică decît σ de z ori, în cazul unui număr mare de determinări ($n > 30$).

Tabela 1

Probabilitățile α% pentru ca eroarea întîmplătoare a unei determinări să fie egală sau mai mică decît eroarea medie pătratică de z ori pentru un număr mare de determinări. (n > 30)

z	α%	z	α%	z	α%	z	α%
0,00	0,00	0,70	59,70	1,80	92,82	2,90	99,62
0,02	1,60	0,80	57,62	1,90	94,26	3,00	99,73
0,04	3,20	0,90	63,18	2,00	95,44	3,10	99,83
0,06	4,78	1,00	68,26	2,10	96,42	3,20	99,86
0,08	6,38	1,10	72,86	2,20	97,22	3,70	99,90
0,10	7,96	1,20	76,98	2,30	97,86	3,40	99,95
0,20	15,86	1,30	80,64	2,40	98,36	3,50	99,95
0,30	23,59	1,40	83,40	2,50	98,76	3,60	99,97
0,40	31,18	1,50	86,64	2,60	99,06	3,80	99,99
0,50	38,40	1,60	89,04	2,70	99,30	—	—
0,60	45,14	1,70	91,08	2,80	99,48	—	—

Această probabilitate se mai poate denumi deci și siguranța α în %.

Astfel, dacă de exemplu $z = 1$, probabilitatea cu valoarea adevărată să se găsească în intervalul $X \pm \sigma_{\overline{X}}$ este de 68,26%; dacă $z = 2$, probabilitatea va fi de 95,44%, iar dacă $z = 3$, probabilitatea va fi de 99,73%, deci practic toate erorile întîmplătoare $\overline{X} - X_i$ vor fi egale sau mai mici decît 3σ. Din aceste motive, rezultatul obținut în urma unei serii mari de determinări ($n > 30$) se va exprima sub forma:

$$A = \overline{X} \pm 3\sigma_{\overline{X}}.$$

(Desigur și $X_i = \overline{X} \pm 3\sigma$.)
adică ceea ce se numește regula celor trei sigma.

Diferența $A - \overline{X}$ caracterizează ceea ce se numește exactitatea rezultatului obținut. Dacă $A - \overline{X} > 3\sigma_{\overline{X}}$, se poate considera că media aritmetică este afectată de o eroare sistematică.

Pentru a caracteriza metoda de lucru, este necesar deci să se determine parametrul fundamental, σ^2, iar rezultatul se va expune sub forma amintită, adică: $A = \overline{X} \pm 3\sigma_{\overline{X}}$.

Toate aceste considerații sînt valabile numai seriilor mari de determinări ($n > 30$), cărora li se aplică legea distribuției normale a lui Gauss.

În analiza chimică, situația este cu totul alta. Fiecare determinare necesită timp și, de obicei, în laboratoarele de analiză se fac mult mai puține determinări. În acest caz nu se cunoaște indicele σ și pentru aprecierea valorii adevărate, respectiv a mediei generale, va trebui să se folo-

Scanned with OKEN Scanner

sească ceea ce se numeşte eroarea medie pătratică a mediei de selecţie, care se calculează dintr-un număr mic de determinări cu ajutorul formulei :

$$s_{\overline{X}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\overline{X} - X_i)^2}{n(n-1)}}.$$

Eroarea medie pătratică a unei determinări se calculează cu formula :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\overline{X} - X_i)^2}{n-1}}.$$

În cazul unui număr redus de determinări, dispersia s^2, respectiv măsura concordanţei determinărilor, este dată de formula :

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (\overline{X} - X_i)^2}{n-1} \text{ (dispersia de selecţie).}$$

Această apreciere a mediei generale, cu ajutorul unui număr mic de determinări, se spune că se realizează cu ceea ce se numeşte o selecţie redusă. Pentru aceasta, va trebui să se cunoască distribuţia mărimii $t = \frac{|\overline{X} - A|}{s_{\overline{X}}}$.

Distribuţia variabilei t are loc după ceea ce se numeşte legea lui Student (W. Gosset) şi este deosebit de important faptul că în timp ce $z = f(P)$, $t = f(P, n-1)$, adică t depinde nu numai de probabilitate, dar şi de numărul determinărilor, respectiv de ceea ce se numeşte numărul gradelor de libertate $k = n - 1$. Curba corespunzătoare acestei legi de distribuţie este simetrică şi se aseamănă cu curba distribuţiei normale în clopot (fig. 1).

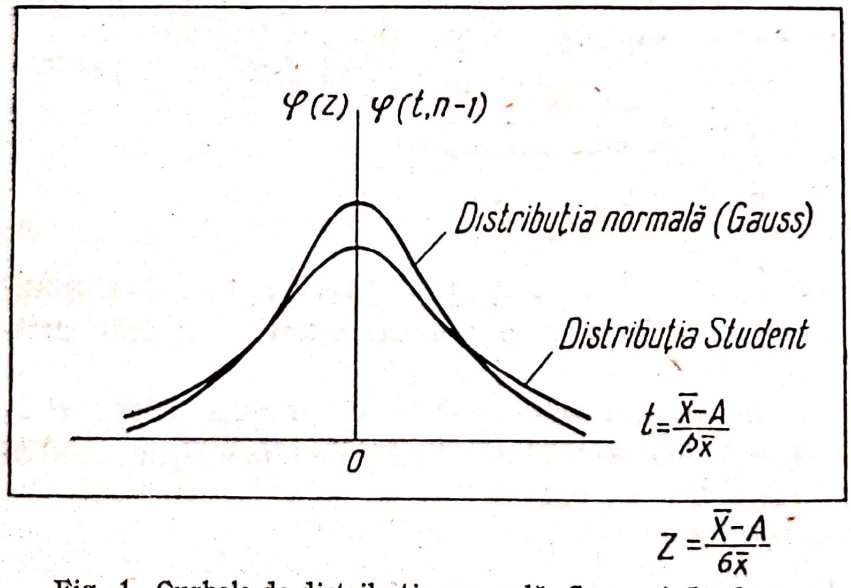


Fig. 1. Curbele de distribuţie normală Gauss şi Student.

Cu cît numărul determinărilor creşte, cu atît t se apropie de z şi $s_{\overline{X}}$ de $\sigma_{\overline{X}}$. Rezultă din aceste consideraţii că, pentru a mări precizia rezultatului final, adică a mediei, singura soluţie este creşterea numărului determinărilor. Cum această creştere a preciziei medii este proporţională

cu $\sqrt{n}$, rezultă că de la un anumit număr, creşterea preciziei este neînsemnată.

În cazul unui număr redus de determinări (selecţie redusă), intervalul de o parte şi de alta a mediei de selecţie, în care se găseşte media generală A, adică intervalul de încredere, este dat de relaţia :

$$\overline{X} - ts_{\overline{X}} < A < \overline{X} + ts_{\overline{X}}, \text{ respectiv } \overline{X} - \varepsilon_\alpha < A < \overline{X} + \varepsilon_\alpha.$$

Diferenţa $\overline{X} - A$ este o măsură a exactităţii analizei efectuate.

În tabela 2 se dau valorile t_α în funcţie de numărul gradelor de libertate $k = n - 1$ şi de siguranţa aleasă α în %.

Tabela 2

Valorile t_α în funcţie de numărul gradelor de libertate $k = n - 1$ şi de siguranţa α

k	α=0,9	α=0,95	α=0,98	α=0,99	α=0,999	k	α=0,9	α=0,95	α=0,98	α=0,99	α=0,999
1	6,31	12,71	31,82	63,66	636,62	18	1,73	2,10	2,55	2,88	3,92
2	2,92	4,30	6,97	9,93	31,60	19	1,73	2,09	2,54	2,86	3,88
3	2,35	3,18	4,54	5,84	12,94	20	1,72	2,09	2,53	2,85	3,85
4	2,13	2,78	3,75	4,60	8,61	21	1,72	2,08	2,52	2,83	3,82
5	2,02	2,57	3,37	4,03	6,86	22	1,72	2,07	2,51	2,82	3,79
6	1,94	2,45	3,14	3,70	5,96	23	1,71	2,06	2,50	2,81	3,77
7	1,90	2,37	3,00	3,50	5,40	24	1,71	2,06	2,49	2,80	3,75
8	1,86	2,30	2,90	3,36	5,04	25	1,71	2,06	2,49	2,79	3,72
9	1,83	2,26	2,82	3,25	4,78	26	1,71	2,06	2,48	2,78	3,71
10	1,81	2,23	2,76	3,17	4,59	27	1,70	2,05	2,47	2,77	3,69
11	1,80	2,20	2,72	3,11	4,49	28	1,70	2,05	2,47	2,76	3,67
12	1,78	2,18	2,68	3,06	4,32	29	1,70	2,05	2,46	2,76	3,66
13	1,77	2,16	2,65	3,01	4,22	30	1,70	2,04	2,46	2,75	3,65
14	1,76	2,14	2,62	2,98	4,14	40	1,68	2,02	2,42	2,70	3,55
15	1,75	2,13	2,60	2,95	4,07	60	1,67	2,00	2,39	2,66	3,46
16	1,75	2,12	2,58	2,92	4,02	120	1,66	1,98	2,36	2,62	3,37
17	1,74	2,11	2,57	2,90	3,97	∞	1,65	1,96	2,33	2,58	3,29

În cele ce urmează se va nota t cu t_α, adică se va specifica întotdeauna siguranţa aleasă.

Să considerăm, de exemplu, că la stabilirea titrului unei soluţii de HCl cu oxalat disodic, s-au obţinut următoarele valori : $4{,}422 \cdot 10^{-3}$, $4{,}423 \cdot 10^{-3}$ şi $4{,}415 \cdot 10^{-3}$.

Media aritmetică va fi $\overline{X} = 4{,}420 \cdot 10^{-3}$ şi $s_{\overline{X}} = 2{,}24 \cdot 10^{-6}$, $s^2 = 1{,}5 \cdot 10^{-11}$ şi deoarece $k = 3 - 1 = 2$ determinări independente, pentru $\alpha = 95\%$, $t = 4{,}30$ şi $\varepsilon_\alpha = 4{,}30 \cdot 2{,}24 \cdot 10^{-6} = 9{,}6 \cdot 10^{-6}$. În concluzie, acest rezultat ar trebui scris astfel :

$$T = 4{,}420 \cdot 10^{-3} \pm 9{,}6 \cdot 10^{-6},\ n = 3,\ s^2 = 1{,}5 \cdot 10^{-11}.$$

Factorul va fi : $F = \dfrac{4{,}42 \cdot 10^{-3} \pm 9{,}6 \cdot 10^{-6}}{3{,}6465 \cdot 10^{-3}} = 1{,}2131 \pm 0{,}0027.$

Scanned with OKEN Scanner

Iată încă un exemplu de prelucrare şi prezentare a rezultatelor unei analize chimice.

La analiza conţinutului în fier al unui minereu, după metoda cu permanganat, s-au găsit următoarele valori:

$$24{,}42\%,\quad 24{,}31\%,\quad 24{,}56\%,\quad 24{,}51\%.$$

Rezultatul se va prezenta astfel:

$$\text{Fe} = 24{,}45\%,\quad n = 4,\quad s^2 = 1{,}21 \cdot 10^{-2}.$$

Dispersia este un indice de mare importanţă pentru analiza chimică şi, cum o dată cu creşterea numărului de determinări ea scade, nu este indiferent cu cîte determinări s-a obţinut. De aceea, şi indicarea acestui număr este absolut necesară.

Prelucrarea statistică a rezultatelor unei analize chimice nu se limitează desigur numai la calculul şi exprimarea acestor rezultate, ci are aspecte cu mult mai numeroase şi de un interes deosebit. În cele ce urmează, se vor arăta unele probleme de analiză chimică ce se pot rezolva cu succes cu ajutorul statisticii matematice.

1. Aprecierea generală a unei metode de analiză după rezultatele obţinute pe probe cu conţinut cunoscut. Pentru a stabili gradul de exactitate, respectiv eventuala eroare sistematică a unei metode de analiză, se fac o serie de determinări pe probe cu conţinut cunoscut. Să considerăm, de exemplu, că se ia în lucru o cantitate de substanţă de 2,655 mg, iar rezultatul determinărilor în număr de patru este următorul:

$$2{,}649;\quad 2{,}640;\quad 2{,}645;\quad 2{,}652.$$

$$\overline{X} = 2{,}6465 \text{ mg},\quad s^2 = 2{,}7 \cdot 10^{-6},\quad s_{\overline{X}} = 2{,}6 \cdot 10^{-3}.$$

Pentru a calcula intervalul de siguranţă în care cu probabilitatea dorită va trebui să se afle valoarea adevărată, se pleacă de la formula:

$$t = \frac{|\overline{X} - A|}{s_{\overline{X}}} = \frac{2{,}655 - 2{,}6465}{2{,}6 \cdot 10^{-3}} = 3{,}27.$$

Pentru $\alpha = 95\%$ şi pentru $k = 4 - 1 = 3$, $t_{95\%} = 3{,}18$, $\varepsilon_\alpha = ts_{\overline{X}} = 3{,}18 \cdot 2{,}6 \cdot 10^{-3} = 8{,}3 \cdot 10^{-3}$. Deci pentru $\alpha = 95\%$ intervalul de siguranţă va fi între 2,6382 mg şi 2,6548 mg şi cum valoarea adevărată $2{,}655 > 2{,}6548$, rezultă că valoarea $t = 3{,}27$ a apărut din cauza unei erori sistematice.

Aşadar, în probleme de acest tip se calculează mai întîi $t = \frac{|\overline{X} - A|}{s_{\overline{X}}}$ şi dacă pentru numărul de determinări folosit $(n - 1 = k)$ şi în funcţie de siguranţa aleasă α, $t > t_\alpha$, media aritmetică de selecţie este afectată de o eroare sistematică.

2. Compararea rezultatelor (mediilor) obținute după aceeași metodă, dar de doi chimiști analiști în același laborator sau în laboratoare diferite, sau de un chimist în laboratoare diferite. Acest caz se ivește de multe ori în practică și în fond problema care se pune este de a stabili dacă cele două rezultate (medii) obținute după aceeași metodă se deosebesc esențial (eroare sistematică), sau se deosebesc numai din cauza unor erori întîmplătoare.

Să presupunem că după un chimist etc., media a n_1 determinări este $\overline{X}_1$, iar dispersia (de selecție) este s_1^2, pe cînd după celălalt chimist etc., media este $\overline{X}_2$ iar dispersia este s_2^2, cu n_2 determinări.

Se calculează întîi următoarele mărimi:

$$s_0 = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)\, s_1^2 + (n_2 - 1)\, s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad \text{și} \quad t = \frac{|\overline{X}_1 - \overline{X}_2|}{s_0 \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}}}.$$

Se caută apoi în tabela de distribuție a mărimii t, valoarea corespunzătoare pentru $n_1 + n_2 - 2$ grade de libertate și pentru siguranța α. Dacă $t > t_\alpha$, diferența între cele două medii este afectată de o eroare sistematică, respectiv cel puțin unul din cele două rezultate este afectat de o eroare sistematică.

Se apreciază că, dacă $t > t_{95\%}$, diferența este semnificativă, iar dacă $t > t_{99\%}$, diferența este foarte semnificativă.

Se consideră de exemplu, compararea următoarelor două serii de determinări:

5,48; 5,47; 5,43; 5,38; 5,42; 5,42 și
5,50; 5,57; 5,52; 5,66; 5,66; 5,54.

$$\overline{X}_1 = 5{,}43, \quad \overline{X}_2 = 5{,}57, \quad s_0 = 5{,}59 \cdot 10^{-2}$$

$$t = \frac{5{,}57 - 5{,}43}{5{,}59 \cdot 10^{-2} \sqrt{\frac{6 + 6}{6 \cdot 6}}} = 4{,}33.$$

Pentru $k = 6 + 6 - 2 = 10$, valoarea $t = 4{,}33$ corespunde unei siguranțe cuprinse între 99% și 99,9%, și deci diferența între cele două rezultate este foarte semnificativă.

În microanaliză se pune uneori problema determinării adaosului de substanță în prezența unei substanțe de bază (aceeași). Diferența între conținutul materialului de bază împreună cu substanța adăugată și conținutul numai al materialului de bază este atît de mică, încît diferența între mediile aritmetice s-ar putea datori numai erorilor întîmplătoare.

Astfel, de exemplu, rezultatul determinărilor numai în prezența substanței de bază, deci analiza pe probe oarbe, duce la valorile:

2,7; 5,6; 5,6; 4,9; 5,0; 5,0,

Scanned with OKEN Scanner

iar pe proba în care se presupune că este substanţă, rezultatele sînt:

$$7{,}7\,;\quad 8{,}3\,;\quad 6{,}8$$

$$\overline{X}_1 = 4{,}8, \qquad \overline{X}_2 = 7{,}6, \qquad s = 1{,}02$$

$$t = \frac{7{,}6 - 4{,}8}{1{,}02\sqrt{\frac{6+3}{6\cdot 3}}} = 3{,}87.$$

Pentru $k = 6 + 3 - 2 = 7$, valoarea 3,87 corespunde unei siguranţe cuprinse între 99% şi 99,9% şi deci diferenţa între cele două rezultate este foarte semnificativă. Prin urmare, în peste 99% din cazuri, metoda folosită va arăta prezenţa şi conţinutul substanţei în probele analizate.

3. Eliminarea rezultatelor îndoielnice este o problemă de mare importanţă pentru chimistul analist şi se pune atunci cînd, într-o serie mică de determinări, una este mult diferită de restul şirului. A elimina o determinare, din cele puţine obţinute, fără a fi necesar ar fi o pierdere. Înglobarea în medie, fiind totuşi afectată de o eroare sistematică, poate modifica mult media şi „impurifică" întregul rezultat.

Pentru rezolvarea acestei importante probleme s-au propus mai multe criterii. Iată unul dintre acestea[1], care foloseşte criteriul t din distribuţia Student.

Se calculează mărimea t cu ajutorul formulei:

$$t = \frac{|\overline{X}_{n-1} - X_d|}{s\sqrt{\frac{n}{n-1}}},$$

în care X_d este determinarea nesigură, $\overline{X}_{n-1}$ este media aritmetică calculată cu restul de $n - 1$ determinări, iar

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n-1} (\overline{X}_{n-1} - X_i)^2}{n-2}}.$$

Dacă $t > t_\alpha$ pentru siguranţa aleasă, rezultatul nesigur se va elimina; în caz contrar, nu va mai fi îndoielnic şi participă la calculul mediei aritmetice alături de celelalte.

Astfel din seria de determinări:

$$8{,}40\,;\quad 8{,}74\,;\quad 8{,}80,$$

există îndoială asupra primului rezultat. Se va proceda astfel:

$$\overline{X}_{n-1} = 8{,}77, \qquad s = 4{,}24\cdot 10^{-2}$$

[1] *E. Graceva*, J. A. H. vol. VII, 1952, p. 51.

Scanned with OKEN Scanner

și deci :

$$t = \frac{8{,}77 - 8{,}40}{4{,}24 \cdot 10^{-2}\sqrt{\frac{3}{2}}} = 7{,}07.$$

Pentru $\alpha = 0{,}95$ și $k = 2 + 1 - 2 = 1$, $t = 12{,}71$, deci întrucît $t < t_a$, acest rezultat se deosebește numai întîmplător de celelalte, astfel încît nu va fi eliminat.

Uneori, aceeași problemă se pune nu cu o determinare a aceluiași chimist, ci cu o medie aritmetică obținută în alt laborator, asupra aceluiași material, de un alt chimist, dar după aceeași metodă. Problema eliminării dintr-un șir de medii a unei asemenea medii aritmetice[1] se rezolvă întocmai ca și în cazul unor determinări efectuate de același chimist în același laborator.

b. Curățirea vaselor de sticlă

Vasele de sticlă folosite în analiza volumetrică trebuie să fie perfect curate. Curățirea vaselor se face mai ales cu scopul de a îndepărta grăsimea de pe pereți, care din cauza fenomenelor de tensiune superficială, cărora le dă naștere, cauzează o udare neuniformă a pereților. Ca urmare a acestei udări, la golire, cantități însemnate de lichid rămîn aderente la pereți, cauzînd erori mari de lucru.

Pentru curățirea vaselor se folosește spălarea cu alcool, eter, acizi concentrați, soluții de NaOH sau KOH, de apă cu săpun, sau un amestec cromic (1 parte $K_2Cr_2O_7$ la 10 părți H_2SO_4 conc.). Expunerea timp de cîteva minute la acțiunea vaporilor de apă se poate folosi de asemenea pentru îndepărtarea grăsimii de pe vasele de sticlă.

Mai ales în cazurile cînd mijloacele amintite s-au dovedit insuficiente, se poate folosi cu mult succes acidul azotic anhidru ($d = 1{,}52$), sau permanganatul de potasiu. În acest din urmă caz vasul se umple cu soluție de $KMnO_4$ și, după o ședere mai îndelungată, se adaugă HCl conc.; clorul elementar care se degajă îndepărtează impuritățile cele mai rezistente.

Dacă prin aceste mijloace totuși nu se poate obține curățirea vasului, se va trece la folosirea mijloacelor mecanice. În acest scop interiorul vasului se freacă cu o perie și cu apă cu săpun. Ca mijloace mecanice pentru spălarea baloanelor se pot folosi bucățele de hîrtie de filtru și nisip cu puțină apă.

Pentru uscarea vaselor se folosește trecerea unui curent de aer cu ajutorul unei trompe de apă sau pompe de vid, după clătirea prealabilă a vasului de mai multe ori cu apă distilată, cu alcool și apoi cu eter sau acetonă. Uscarea la etuvă nu se folosește, deoarece după o dilatare puternică la 100—105°C, vasele nu-și mai revin la volumul inițial decît după un oarecare timp.

Uscarea vaselor nu este necesară dacă se vor clăti de 3—4 ori cu soluția cu care urmează a se umple.

---

[1] *V. Nalimov*, J. A. H., vol. 12, 1957, p. 162.

c. Măsurarea volumelor. Aparatura

În analiza volumetrică, alături de cîntărire, măsurarea volumelor este operaţia cea mai importantă. În volumetrie, unitatea de măsură este litrul, care se defineşte ca fiind volumul ocupat de 1 kg de apă cu densitatea maximă (la 4°C), în vid, la nivelul mării şi la 45° latitudine.

Vasele de măsurat volume se pot împărţi în două mari clase :

1) vase gradate pentru umplere, al căror semn indică volumul pe care-l măsoară, şi

2) vase gradate pentru golire, al căror semn indică pînă unde se va umple vasul, ca apoi la golire să măsoare volumul indicat de gradaţia corespunzătoare.

Această diferenţă între vase are un temei concret, deoarece din cauză că la golire o parte din lichid aderă la pereţii vasului, volumul vasului pentru golire este mai mare decît volumul lichidului pe care-l măsoară (la golire), în timp ce la vasele pentru umplere este evident că volumul lichidului pe care-l măsoară şi al vasului sînt identice.

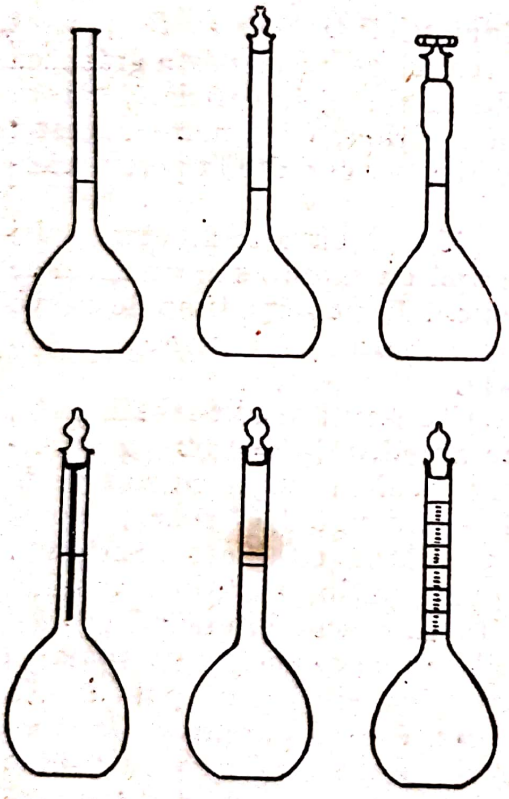


Fig 2. Baloane cotate.

Gradarea vaselor se face nu la 4°C ci la 20°C, temperatură uşor de realizat şi care este considerată ca fiind temperatura normală internaţională pentru gradarea vaselor. Se mai găsesc vase gradate la 15°C şi la 17,5°C.

Pe fiecare vas se află gravată capacitatea, precum şi temperatura de etalonare sub forma :

500 ml
U 20°

sau sub forma :

500
ml
G 20°

adică vasul are o capacitate de 500 ml şi este gradat pentru umplere la 20°C, sau în cazul celălalt pentru golire. Vasele întrebuinţate în volumetrie sînt confecţionate din sticlă cu o rezistenţă chimică mare şi stabilă la variaţii de temperatură, în scopul realizării unei stabilităţi suficiente a soluţiilor.

Baloanele cotate (fig. 2) sînt vase pentru umplere, au fundul plat şi pe gît au un semn circular care arată pînă unde se vor umple. Sînt unele baloane cotate atît pentru umplere cît şi pentru golire. Aceste baloane au

Scanned with OKEN Scanner

pe gît două semne circulare și anume cel inferior pentru umplere, iar cel superior pentru golire. Diferența între cele două volume ale vasului, corespunzătoare celor două semne, o constituie volumul de lichid care aderă la peretele vasului la golirea sa.

Baloanele cotate se folosesc pentru pregătirea soluțiilor titrate, plecînd de la substanțe titrimetrice. În acest scop substanța cîntărită se introduce în balon, apoi se adaugă apă. După dizolvare se așteaptă puțin pentru egalizarea temperaturii, mai ales pentru acele substanțe a căror dizolvare este însoțită de absorbție sau de degajare mai mare de căldură. Se aduce apoi cu apă pînă aproape de semn, apoi dacă deasupra semnului sînt picături de apă, acestea se iau cu o hîrtie de filtru înfășurată sul, după care se completează cu apă la semn cu ajutorul unei pipete, avînd grijă să nu se mai ude gîtul. Se astupă balonul și prin răsturnare de cîteva ori se omogenizează conținutul.

Cilindrii gradați (fig. 3) sînt vase pentru umplere, mult mai puțin precise decît baloanele și de aceea se folosesc numai pentru măsurători aproximative.

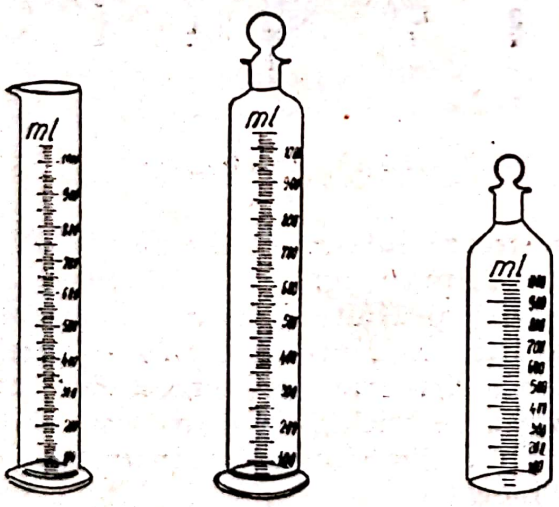


Fig. 3. Cilindri gradați.

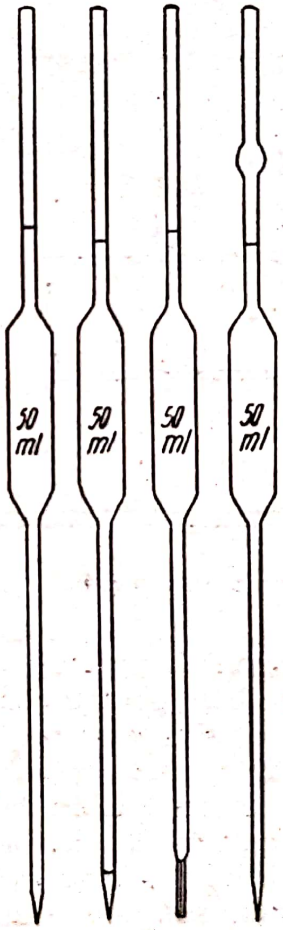


Fig. 4. Pipete.

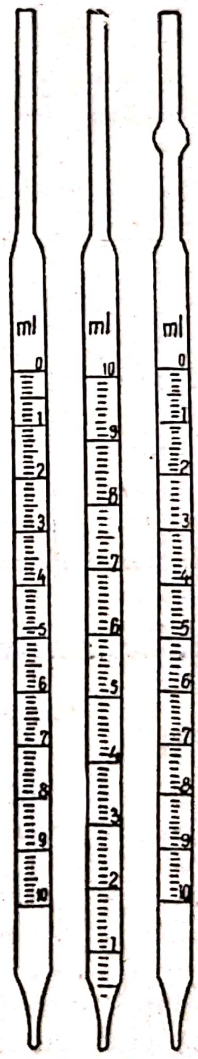


Fig. 5. Pipete gradate.

Pipetele sînt vase pentru golire și sînt de două categorii și anume: 1) pipete fără gradații intermediare cu care se poate măsura volumul înscris (fig. 4) și 2) pipete cu gradații intermediare, care pot măsura și volume mai mici decît acela înscris (fig. 5) și sînt gradate în mililitri și în fracțiuni de mililitru.

Pentru a măsura cu pipeta un anumit volum, se introduce vîrful pipetei în lichid şi se aspiră pînă cînd lichidul depăşeşte gradaţia. Se astupă repede, cu degetul arătător umezit în prealabil, se şterge vîrful pipetei cu hîrtie de filtru şi apoi se lasă să se scurgă lichidul pînă cînd marginea inferioară a meniscului este tangentă la semn. Se aduce apoi pipeta cu vîrful atingînd peretele interior al vasului în care urmează să se introducă lichidul măsurat şi se lasă să se scurgă liber. După 15—20 s se trage cu încetul vîrful de-a lungul vasului fără a se sufla lichidul care a mai rămas.

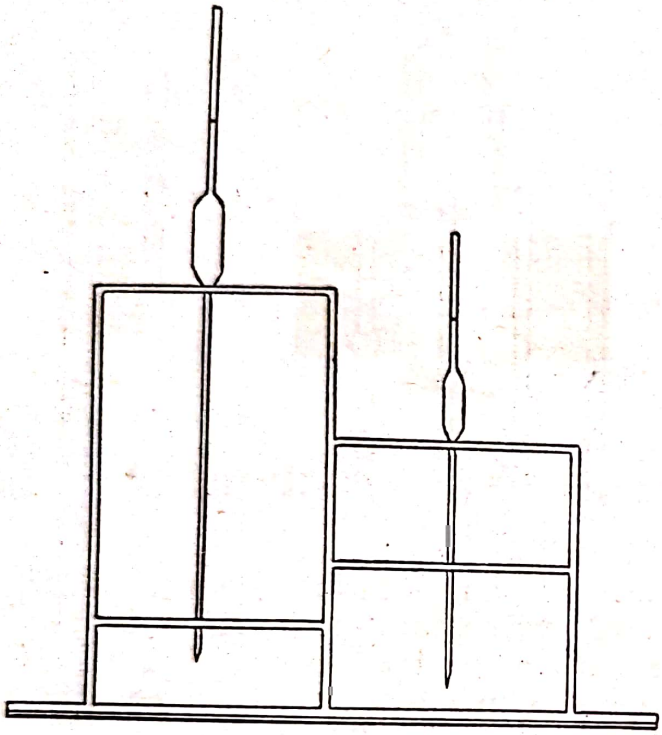


Fig. 6. Stativ pentru pipete.

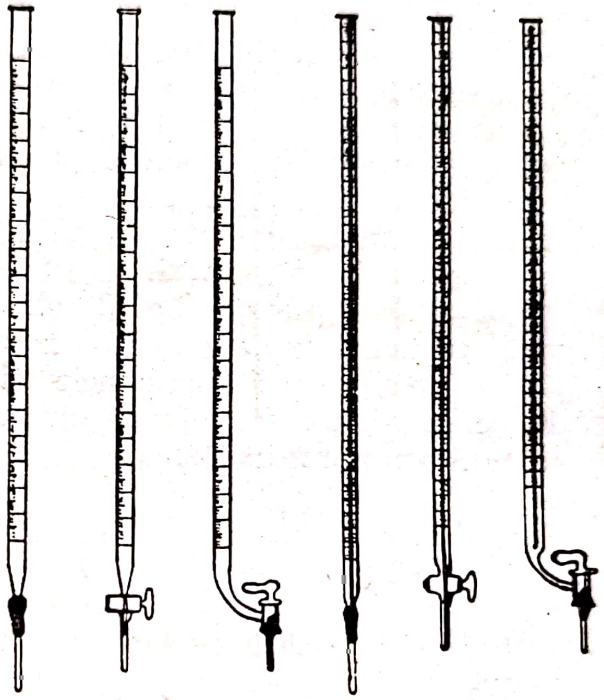


Fig. 7. Biurete gradate.

Cînd nu se lucrează, pipetele se păstrează într-un stativ cu vîrful în jos şi acoperite cu hîrtie pentru a fi ferite de praf (fig. 6).

Biuretele (fig. 7) sînt vase pentru golire alcătuite dintr-un tub gradat şi care la partea inferioară au un dispozitiv cu ajutorul căruia se poate închide sau regla curgerea lichidului. Acest dispozitiv este format dintr-un tub de cauciuc avînd în interior o mărgea de sticlă, dispozitiv care prin simplă strîngere permite scurgerea lichidului din biuretă, dintr-un tub de cauciuc cu o clemă, sau dintr-un robinet.

Evident, cele mai bune biurete sînt cele cu robinet, care se ung cu foarte puţină unsoare pentru robinete. O cantitate prea mare de unsoare poate înfunda vîrful biuretei şi se poate răspîndi pe pereţii biuretei şi ai altor vase în care ajunge soluţia măsurată cu o asemenea biuretă.

În timpul lucrului, biuretele se fixează vertical în stativ şi după umplere pînă peste semn, prin deschiderea robinetului sau a dispozitivului pe care-l are, se scurge lichidul pînă cînd meniscul inferior va fi tangent la gradaţie (pentru lichidele incolore), iar pentru cele colorate pînă cînd

meniscul superior va fi tangent la gradație. Se lasă apoi să se scurgă liber lichidul pînă aproape de gradația corespunzătoare volumului care se va măsura, se așteaptă apoi 30 s și se continuă scurgerea în picături pînă la volumul dorit. Se lucrează în acest mod pentru a înlătura erori mari, datorită aderenței la pereți a soluției ce se măsoară.

Pentru înlăturarea acestei erori, se poate proceda și în alt mod, anume se lasă să se scurgă lichidul cu un debit de 10 ml pe minut, deoarece în aceste condiții adeziunea la pereți a lichidului se poate practic neglija.

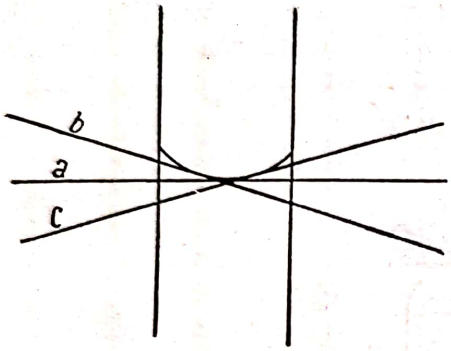


Fig. 8. Citirea biuretei : *a*, *b*, *c* — diferite poziții.

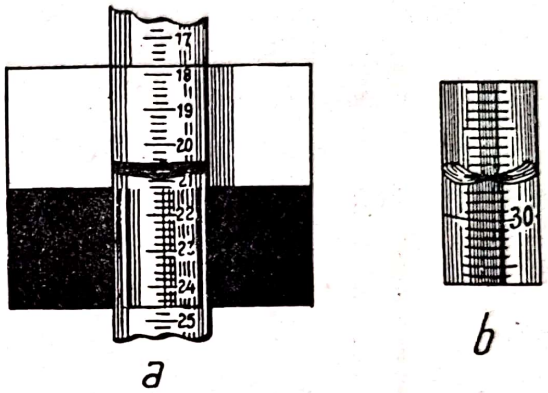


Fig. 9. Citirea meniscului.

Citirea gradației de pe biuretă se face în așa mod încît să fie înlăturată eroarea de paralaxă. În acest scop ochiul observatorului trebuie să fie pe orizontala tangentă la menisc (fig. 8, citirea *a*). Dacă ochiul se găsește deasupra acestei orizontale, eroarea va fi în plus (citirea *b*), în caz contrar eroarea va fi în minus (citirea *c*).

Pentru înlăturarea fenomenelor de reflexie de la suprafața meniscului, fenomene care pot îngreuna citirea exactă, se folosește cu deosebit succes o bucată de carton înnegrit pe jumătate și care se așază în spatele biuretei, cu partea neagră în jos, astfel încît să fie puțin sub meniscul lichidului. Prin apropierea porțiunii înnegrite, fenomenele de reflexie sînt înlăturate și se obține o citire ușoară a gradației de pe biuretă (fig. 9, *a*).

Unele biurete au în partea opusă gradațiilor o dungă albastră sau neagră pe un fond opalescent, care din cauza reflexiei, la o poziție bună a observatorului, apare gîtuită într-un punct la suprafața lichidului (fig. 9, *b*).

Unele biurete au gradațiile circulare sau semicirculare în acest caz ochiul trebuie să fie în poziția în care partea din spate a diviziunii să se suprapună cu partea din față, înlăturînd complet în acest mod, eroarea de paralaxă.

După ce s-a lucrat cu o biuretă, conținutul ei se va goli și biureta se va spăla cu apă distilată. În stativ biureta se va acoperi fie cu o eprubetă, fie cu un căpăcel de hîrtie, în scopul de a o feri de praf. Robinetul se va controla din cînd în cînd pentru a nu se înțepeni, ceea ce se poate întîmpla îndeosebi cînd se lucrează cu soluții alcaline.

Pentru titrarea cu soluţii alcaline care se carbonatează sau cu soluţii uşor oxidabile (soluţii de Ti^{3+} sau Sn^{2+}), se folosesc biurete speciale cu umplere automată, ca acelea arătate în figura 10 *a*. În *A* se adaptează un tub cu calce sodată pentru reţinerea bioxidului de carbon, sau se montează unul sau două vase cu un absorbant pentru oxigen; între acest vas şi ultimul se montează şi un tub cu vată pentru a împiedica pătrunderea în vasul cu soluţie a picăturilor de lichid antrenate de către curentul gazos.

Chiar pentru soluţiile care nu se alterează şi mai ales pentru titrările în serie se folosesc biurete cu umplere automată, aşa după cum se arată în figura 10, *a* şi *b*.

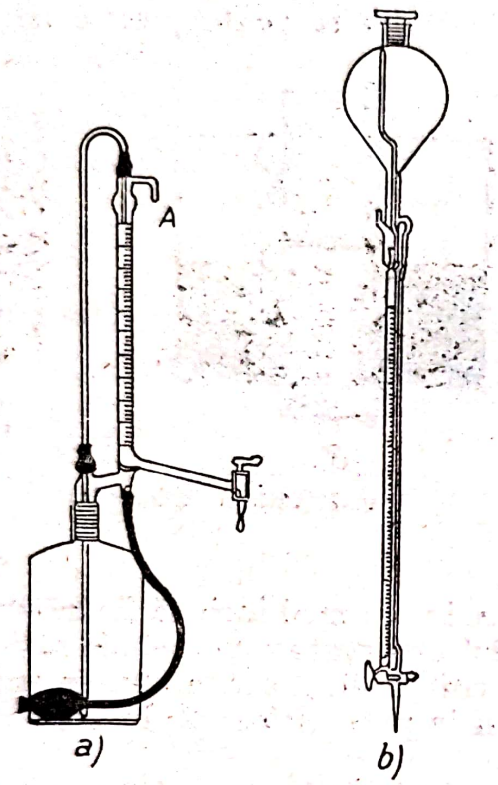


Fig. 10. Biurete cu umplere automată :
a, *b* — diferite tipuri.

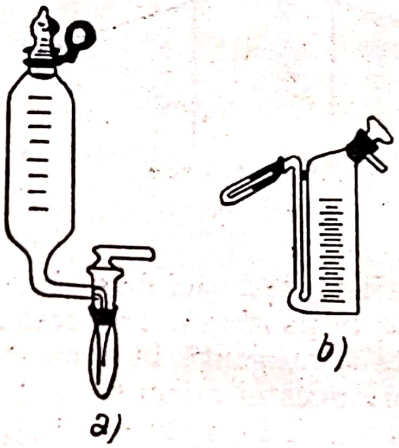


Fig. 11. Biurete de cîntărire (forma *a* şi *b*).

Măsurători mai exacte de volume se pot obţine cu ajutorul biuretei de cîntărire de diferite forme, aşa după cum se vede în fig. 11. Biureta de cîntărire din figura 11 *a*, are la partea superioară un inel de sîrmă, cu ajutorul căruia se atîrnă de cîrligul de la partea superioară a talerului balanţei; biureta de cealaltă formă (*b*) se aşază direct pe talerul balanţei.

Se cîntăreşte biureta înainte şi după golirea volumului necesar în titrarea respectivă. Cunoscînd temperatura şi densitatea soluţiei, se pot măsura volume foarte mici. O precizie la cîntărire de 10^{-3} g, corespunde unei precizii la măsurarea volumului de aproximativ 10^{-3} ml (după temperatură).

Lucrînd cu aceste biurete se evită eroarea de citire a meniscului ca şi eroarea de temperatură, însă întrucît mînuirea este mai greoaie, ele se folosesc numai în scopuri speciale.

Volumul biuretelor de cîntărire poate fi pînă la 100 ml. De cele mai multe ori au capacităţi mai mici, 5—25 ml.

d. Erorile la măsurarea volumelor

1. Eroarea de picurare la măsurarea volumelor. În analiza volumetrică, soluției de analizat i se adaugă soluția titrată pînă cînd ultima picătură produce o schimbare de culoare, sau apariția ori dispariția unui precipitat. Este foarte probabil că acest efect este produs de un exces de o picătură din soluția cu care se titrează (spre sfîrșitul titrării, reactivul se adaugă numai în picături). Acest exces de reactiv de o picătură constituie ceea ce se numește eroarea de picurare și care în macroanaliză, unde se folosesc soluții mai concentrate și se lucrează cu macrobiurete, trebuie luată în considerare.

În general, eroarea de picurare este cu atît mai mică cu cît se lucrează cu volume mai mari de reactiv și cu biurete care la scurgere formează picături mai mici. Dacă, de exemplu, volumul soluției cu care se titrează este V ml, iar volumul picăturii este v, atunci eroarea de picurare p va fi :

$$p = +\frac{100\,v}{V}\,\%.$$

Pentru $V = 50$ ml și $v = 0{,}03$ ml, $p = +0{,}06\%$ iar pentru

$V = 25$ ml și $v = 0{,}03$ ml, $p = +0{,}12\%$.

Este necesar să se calculeze normalitatea unei soluții cu care se va titra, pentru ca eroarea de titrare să nu întreacă o anumită limită. De exemplu, dacă pentru titrarea unei soluții de HCl $10^{-1}n$ se vor folosi cîte 15 ml, iar volumul unei picături cu biureta de lucru este de 0,03 ml, atunci pentru o eroare de picurare de 0,1%:

$$V = \frac{100 \cdot 0{,}03}{0{,}1} = 30 \text{ ml}$$

și deci normalitatea soluției de NaOH va trebui să fie :

$$\frac{15}{30} \cdot 10^{-1} = 5 \cdot 10^{-2}\, n.$$

2. Eroarea de scurgere la măsurarea volumelor. La scurgerea unui lichid printr-un tub, volumul care aderă la suprafața interioară depinde de tensiunea superficială a lichidului, de viscozitatea și densitatea sa, precum și de viteza de scurgere. Este evident că menținînd constanți toți acești factori pentru un anumit volum de lichid, cantitatea care aderă va depinde mult și de suprafața pe care o umezește acest volum.

Suprafața laterală S a cilindrului pe care-l ocupă un anumit volum V de lichid este :

$$S = \pi d h$$

în care h este înălțimea coloanei de lichid, iar d este diametrul cilindrului.

Scanned with OKEN Scanner

Volumul de lichid va fi:

$$V = \frac{h\pi d^2}{4},$$

de unde

$$h = \frac{4V}{\pi d^2}$$

şi înlocuind în formula pentru S, se obţine:

$$S = \frac{4V}{d}.$$

Iată valoarea suprafeţei pentru un volum de 10 ml, în biurete cu diametrul diferit:

d, în cm	1	0,5	0,25
S, în cm^2	40	80	160,

astfel încît şi volumul de lichid care aderă va fi cu atît mai mare cu cît suprafaţa este mai mare.

Din acest punct de vedere este mai potrivit să se lucreze deci cu biurete cu diametrul mai mare. Volumul de lichid care aderă la peretele interior al biuretei depinde foarte mult de durata de scurgere şi scade mult cu creşterea acestei durate. De aceea, titrarea se va conduce cu încetul şi aproximativ în acelaşi ritm ca şi la etalonarea biuretei, sau ca şi la stabilirea titrului soluţiei cu care se lucrează.

Densitatea şi tensiunea superficială a soluţiei joacă de asemenea un rol şi, de aceea, se va etalona biureta cu acelaşi lichid cu care se va lucra ulterior, sau pe cît posibil se va urmări ca lichidul cu care se etalonează să fie de densitate şi tensiune superficială apropiată cu soluţiile care se vor măsura cu acea biuretă.

3. Eroarea de citire la măsurarea volumelor. Mărimea erorii de citire la măsurarea volumelor depinde în măsura cea mai mare de diametrul interior al biuretei. Oricare ar fi biureta, citind cu ajutorul lupei se poate uşor aprecia 0,25 mm, şi dacă 1 ml al biuretei are înălţimea h mm, rezultă că se va putea citi cu uşurinţă $\frac{0,25}{h}$ ml soluţie.

Dacă de exemplu biureta cu care se lucrează are $h = 12$ mm, şi se folosesc 40 ml soluţie, întrucît se citeşte de două ori (înainte şi după titrare), eroarea de citire va fi $\pm 2 \cdot \frac{0,25}{12} = 0,042$ ml. Raportînd la 40 ml, se obţine o eroare de 0,1%.

În concluzie, eroarea de citire va fi cu atît mai mică, cu cît diametrul interior al biuretei va fi mai mic, respectiv cu cît h va fi mai mare.

4. Eroarea de temperatură la măsurarea volumelor. Vasele de măsurat volume, baloanele, pipetele și biuretele, sînt etalonate pentru o anumită temperatură. Înainte, această temperatură era 15°C, dar în ultima vreme, vasele sînt etalonate la temperatura de 20°C, care este considerată ca fiind temperatura normală convențională.

Dacă, prin cîntărirea unei substanțe etalon, se prepară o soluție într-un balon cotat la 20°C și temperatura de lucru este mai mică, deci $t < 20°C$, soluția va fi mai diluată, deoarece la 20°C volumul ar fi mai mare; dacă se lucrează la o temperatură mai ridicată decît 20°C, deci $t > 20°C$, soluția va fi mai concentrată, deoarece prin scăderea temperaturii la 20°C, volumul soluției se va micșora.

Aceste diferențe de volum datorite lucrului la alte temperaturi decît aceea înscrisă pe vas, pot aduce variații de titru apreciabile mai ales în cazul unor diferențe mai mari de temperatură.

Dacă vasul de sticlă este gradat la 20°C, atunci volumul său V_t la $t°$ va fi:

$$V_t = V_{20°}[1 + \alpha(t - 20)]$$

în care α este coeficientul de dilatare al sticlei; în medie

$$\alpha = 2{,}7 \cdot 10^{-5}\ \text{grd}^{-1}.$$

Dacă soluția din vas are la 20°C volumul V, atunci la $t°$, volumul V_t va fi:

$$V_t = V[1 + \beta(t - 20)]$$

în care β este coeficientul de dilatare al apei și al soluțiilor mai diluate decît $10^{-1}\ n$, și anume $\beta = 1{,}9 \cdot 10^{-4}\ \text{grd}^{-1}$.

Egalînd expresiile de mai sus, se obține:

$$V_{20°}\ [1 + \alpha(t - 20)] = V[1 + \beta(t - 20)]$$

și mai departe:

$$V = V_{20°}\frac{1 + \alpha(t - 20)}{1 + \beta(t - 20)},$$

formulă cu ajutorul căreia se poate calcula volumul soluției la temperatura de lucru dacă se cunoaște volumul vasului la temperatura de gradare.

Pentru 15°C se obține deci:

$$V = V_{15°} \cdot \frac{1 + \alpha(t - 15)}{1 + \beta(t - 15)}$$

și, în general, dacă vasul este gradat la temperatura de $t_1°$:

$$V = V_{t_1°} \cdot \frac{1 + \alpha(t - t_1)}{1 + \beta(t - t_1)}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece coeficientul de dilatare scade de obicei o dată cu creşterea concentraţiei, nu se poate întrebuinţa pentru aceste soluţii ($c > 10^{-1}\ n$) $\beta = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$ şi de aceea pentru uşurinţa operaţiilor în tabela 3 se dau valorile corecţiei de volum, în mililitri, pentru 20°C şi pentru un volum de 1 000 ml.

Tabela 3

Corecţia de volum în mililitri pentru 1 000 ml, la 20°C

Temperatura °C	Apă, soluţii $10^{-2}n$ şi HCl $10^{-1}n$	Soluţii $10^{-1}n$	HCl $5 \cdot 10^{-1}n$	HCl $1\ n$	NaOH $5 \cdot 10^{-1}\ n$	NaOH $1\ n$
5	+1,5	+1,7	+1,9	+2,3	+2,35	+3,6
6	1,5	1,65	1,85	2,2	2,25	3,4
7	1,4	1,6	1,8	2,15	2,2	3,3
8	1,4	1,55	1,75	2,1	2,15	3,0
9	1,4	1,5	1,7	2,0	2,05	2,7
10	1,3	1,45	1,6	1,9	1,98	2,5
11	1,2	1,35	1,5	1,8	1,8	2,3
12	1,1	1,3	1,4	1,6	1,7	2,1
13	1,0	1,1	1,2	1,4	1,5	1,8
14	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,6
15	0,8	0,9	0,9	1,0	1,1	1,3
16	0,6	0,7	0,8	0,8	0,9	1,1
17	0,5	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8
18	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5	0,6
19	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
20	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
21	−0,2	−0,2	−0,2	−0,2	−0,2	−0,3
22	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,6
23	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8	0,9
24	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0	1,2
25	1,0	1,1	1,1	1,2	1,3	1,5
26	1,3	1,4	1,4	1,4	1,5	1,8
27	1,5	1,7	1,7	1,7	1,8	2,1
28	1,8	2,0	2,0	2,0	2,1	2,4
29	2,1	2,3	2,3	2,3	2,4	2,8
30	2,3	2,5	2,5	2,6	2,8	3,2

Rezultă aşadar că dacă se măsoară 1 l la o temperatură sub 20°C, ridicînd temperatura la 20°C, volumul aceluiaşi litru de soluţie va fi mai mare cu numărul de ml din coloana şi şirul respectiv din tabelă, iar dacă se măsoară 1 l la temperaturi mai mari decît 20°C, volumul aceluiaşi litru de soluţie va fi mai mic la 20° C, cu numărul de ml înscris în tabelă. Astfel, dacă se pune o soluţie de acid oxalic $10^{-1}n$ la 12°C într-un balon de un litru cotat la 20°C, aducînd balonul la 20°C, volumul va fi : 1 000 + + 1,3 = 1 001,3 ml, şi deci dacă s-a cîntărit a g $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, titrul va fi :

$$T = \frac{a}{1001{,}3}\cdot$$

Pentru a avea o soluție exact $10^{-p}\ n\ (p \geqslant 1)$, urmează a se cîntări nu $E \cdot 10^{-p}$ g, substanță, unde E este echivalentul-gram al substanței respective, ci :

$$\frac{1001{,}3 \cdot E \cdot 10^{-p}}{1\,000} = 1{,}0013 \cdot E \cdot 10^{-p}\ \text{g},$$

care prin dizolvare în balonul de 1 000 ml, și prin diluare cu apă pînă la semn, la 12°C, dă o soluție exact $10^{-p}\ n\ (p \geqslant 1)$.

În general dacă se lucrează la o temperatură t mai mică decît 20°C și într-un balon de n ml, cantitatea de substanță în g care va trebui cîntărită pentru a avea o soluție exact $10^{-p}\ n\ (p \geqslant 1)$ va fi :

$$\frac{1\,000 + \Delta V}{1\,000} \cdot \frac{n \cdot E \cdot 10^{-p}}{1\,000},$$

în care ΔV este corecția de volum din tabelă.

Dacă temperatura la care s-a preparat soluția ar fi de 24°C, atunci volumul la 20°C ar fi 1 000—0,9 = 999,1 ml, iar titrul soluției va fi :

$$T = \frac{a}{999{,}1}.$$

Pentru a avea o soluție exact $10^{-p}\ n\ (p \geqslant 1)$, se poate proceda în două moduri : sau se adaugă pentru un litru soluție, la balon, 0,9 ml dizolvant și în general se adaugă corecția, sau se cîntărește mai puțin, și anume în acest caz (pentru 1 000 ml) :

$$E \cdot 10^{-p} \cdot \frac{999{,}1}{1\,000}\text{g}$$

substanță, în care E este echivalentul-gram al substanței respective. În general, dacă se lucrează la temperaturi peste 20°C și într-un balon de n ml, cantitatea de substanță în g, care va trebui cîntărită pentru a avea o soluție exact $10^{-p}\ n\ (p \geqslant 1)$, va fi :

$$\frac{1\,000 - \Delta V}{1\,000} \cdot \frac{n \cdot E \cdot 10^{-p}}{1\,000},$$

în care ΔV este corecția de volum în valoare absolută, adică $1\,000 - \Delta V < 1\,000$.

Tabela 3 se mai poate folosi și pentru corecțiile de volum de care trebuie să se țină seamă cînd cu un vas gradat la o temperatură se măsoară volume din soluții care au altă temperatură. Astfel dacă, de exemplu, dintr-o soluție de $KJO_3\ 10^{-1}\ n$ la temperatura de 26°C se ia un volum de 38,4 ml, cu o biuretă gradată la 20°C, acest volum la 20°C va fi :

$$38{,}4 - \frac{38{,}4 \cdot 1{,}4}{1\,000} = 38{,}35\ \text{ml},$$

și în general :

$$V_{20} = V_t - \frac{V_t \cdot \Delta V}{1\,000}.$$

Dacă s-ar fi lucrat la 12°C, atunci acest volum la 20°C ar fi fost :

$$38{,}4 + \frac{38{,}4 \cdot 1{,}3}{1\,000} = 38{,}55 \text{ ml}$$

și în general :

$$V_{20} = V_t + \frac{V_t \cdot \Delta V}{1\,000}.$$

e. Verificarea vaselor de măsurat volume

Pentru anumite scopuri, este nevoie de cunoașterea exactă a volumului pe care-l poate măsura un vas la golire sau la umplere.

Pentru verificarea volumului, vasul se umple cu apă pînă la semn și se cîntărește fie volumul de apă la umplere, fie la golire.

Plecînd de la relația $G = Vd$, respectiv $V = \frac{G}{d}$, se poate cunoaște exact capacitatea vasului, dacă se cunoaște greutatea apei ce o măsoară, precum și densitatea la temperatura de verificare.

1. Verificarea baloanelor. Dacă se notează cu V capacitatea înscrisă pe vas, atunci la 4°C, cei V ml apă vor cîntări în vid V g, deoarece $d = 1$, iar la $t°$, temperatura de lucru, vor cîntări în vid, Vd g, unde d este densitatea apei la $t°$ ($d < 1$), deci diferența de greutate la $t°$ față de 4°C va fi :

$$V - Vd = V(1 - d) = a \text{ g}.$$

Deoarece cîntărirea se face nu în vid, ci în aer, greutatea volumului V de apă la $t°$, adică Vd, va fi mai mică cu greutatea volumului V de aer deplasat, din care se va scădea greutatea volumului de aer deplasat de greutăți. Întrucît la 20°C și 760 mm col. Hg, 1 000 ml aer cîntăresc 1,205 g, V ml aer vor cîntări :

$$\frac{V \cdot 1{,}205}{1\,000} \text{ g}.$$

Dacă densitatea greutăților este s, atunci greutățile în valoare de Vd g vor deplasa $\frac{Vd}{s}$ ml aer, în greutate de $\frac{V \cdot d \cdot 1{,}205}{1\,000s}$ g. Prin urmare, greutatea care va trebui scăzută din greutatea în vid a V ml apă, pentru a avea greutatea la cîntărirea în aer, va fi :

$$\frac{V \cdot 1{,}205}{1\,000} - \frac{V \cdot d \cdot 1{,}205}{1\,000s} = \frac{V \cdot 1{,}205}{1\,000}\left(1 - \frac{d}{s}\right) \text{ g},$$

adică V ml apă cîntărită la aer vor avea p g :

$$p = V \cdot d - \frac{V \cdot 1{,}205}{1\,000}\left(1 - \frac{d}{s}\right) \text{ g}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se lucrează la temperatura la care a fost etalonat balonul, și dacă acesta ar avea într-adevăr capacitatea V, umplut fiind pînă la semn, apa ce o va conține, va cîntări p grame. Se cîntărește balonul gol, perfect uscat, și apoi plin cu apă pînă la semn. Diferența va trebui să fie p grame, dacă va avea capacitatea de V ml. Dacă apa va cîntări p_1 grame, astfel încît $p_1 > p$, balonul va avea o capacitate mai mare decît V ml cît este înscrisă și anume cu $\frac{p_1 - p}{d}$ ml, urmînd deci să aibă o capacitate de $\left(V + \frac{p_1 - p}{d}\right)$ ml. Dacă apa conținută va cîntări p_2 grame, astfel încît $p_2 < p$, atunci capacitatea balonului va fi mai mică decît V ml cu $\frac{p - p_2}{d}$, urmînd deci să aibă o capacitate de $\left(V - \frac{p - p_2}{d}\right)$ ml.

Se vor putea cîntări exact p grame, urmînd ca tangent la meniscul apei să se traseze un nou semn care va corespunde capacității balonului la temperatura la care s-a efectuat verificarea.

Deoarece se poate ca adeseori temperatura de lucru să fie diferită de temperatura înscrisă pe balon, va trebui să se țină seama și de dilatarea cubică a sticlei, care la 20°C are valoarea $2{,}7 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1}. Prin urmare, volumul unui vas la o altă temperatură decît 20°C va fi:

$$V = V_{20^\circ} \cdot [1 + 2{,}7 \cdot 10^{-5}(t - 20)].$$

Așadar, greutatea în grame a unui volum de apă la temperatura de $t°$, și care la 20°C va ocupa V ml, va fi dată de formula:

$$p = V_{20^\circ}[1 + 2{,}7 \cdot 10^{-5}(t - 20)]d - \frac{V_{20^\circ} \cdot 1{,}205}{1\,000}\left(1 - \frac{d}{s}\right) \text{ g.}$$

Se va proceda în modul următor. Balonul se curăță, se usucă perfect și se cîntărește. Se va lăsa apoi să stea cîtva timp lîngă vasul cu apă distilată pentru a se egaliza temperaturile și apoi se va umple cu apă pînă la semn, după care se va cîntări. Dacă va cîntări p grame, capacitatea înscrisă este corectă, dacă va cîntări p_1 grame, astfel încît $p_1 > p$, capacitatea vasului va fi mai mare cu $\frac{p_1 - p}{d}$ ml, iar dacă va cîntări p_2 grame, astfel încît $p_2 < p$, capacitatea balonului va fi mai mică decît aceea înscrisă cu $\frac{p - p_2}{d}$ ml.

Pentru verificarea baloanelor la golire se va proceda principial în mod asemănător, însă se va cîntări balonul o dată plin (la semn) și apoi după golire. Diferența va fi p_1 grame, care se prelucrează așa după cum s-a arătat mai sus.

Dacă se lucrează la o presiune diferită de 760 mm, iar temperatura apei diferă cu 1°C de aceea a aerului, eroarea va fi de ordinul $2 \cdot 10^{-3}$% și deci se poate neglija.

În tabela 4 se dau valorile densităţii apei la diferite temperaturi.

Tabela 4

Densitatea apei la diferite temperaturi

$t°$	d	$t°$	d	$t°$	d
0	0,999867	14	0,999271	28	0,996258
1	926	15	126	29	0,995969
2	968	16	0,998969	30	672
3	992	17	800	31	360
4	1,000000	18	621	32	052
5	0,999992	19	430	33	0,994728
6	968	20	229	34	397
7	929	21	017	35	058
8	876	22	0,997795	36	0,993711
9	808	23	563	37	356
10	727	24	321	38	0,992993
11	632	25	069	39	622
12	524	26	0,996808	40	244
13	404	27	538		

Dacă se ia de exemplu un balon de 500 ml, la temperatura de 15°C, iar densitatea greutăţilor este 8, deci $s = 8$, se va obţine:

$$p = 500\,[1 + 2{,}7 \cdot 10^{-5}(15 - 20)\,] \cdot 0{,}999126 - \\ - \frac{500 \cdot 1{,}205}{1\,000}\left(1 - \frac{0{,}999126}{8}\right) = 498{,}958 \text{ g.}$$

Se vor efectua patru verificări pentru a se putea calcula media determinării, respectiv a verificării.

2. Verificarea pipetelor. Se va proceda la un calcul similar cu acela arătat la verificarea baloanelor, apoi se va umple pipeta cu apă pînă la semn şi se va goli într-o fiolă de cîntărire în prealabil cîntărită, respectîndu-se toate condiţiile relative la măsurarea volumelor cu pipeta. Se va cîntări fiola cu apa din pipetă şi astfel se va controla capacitatea pipetei, respectiv eventualele abateri de la volumul înscris. Se vor efectua trei-patru determinări.

3. Verificarea biuretelor. Pentru verificarea biuretelor se procedează în modul următor. Se umple biureta cu apă pînă la diviziunea zero şi apoi se lasă să curgă liber într-un vas, în prealabil cîntărit, pînă aproape de

Scanned with OKEN Scanner

diviziunea 5 ml. După un minut se lasă să se scurgă pînă la diviziunea 5, apoi se cîntărește vasul cu apă. Diferența o constituie greutatea apei din intervalul 0—5. Se fac cel puțin două determinări.

Operația se repetă pentru intervalul 0—10, apoi 0—15 etc., pînă la 0—50. Pentru biurete de capacitate mai mică se vor lua bineînțeles inter-

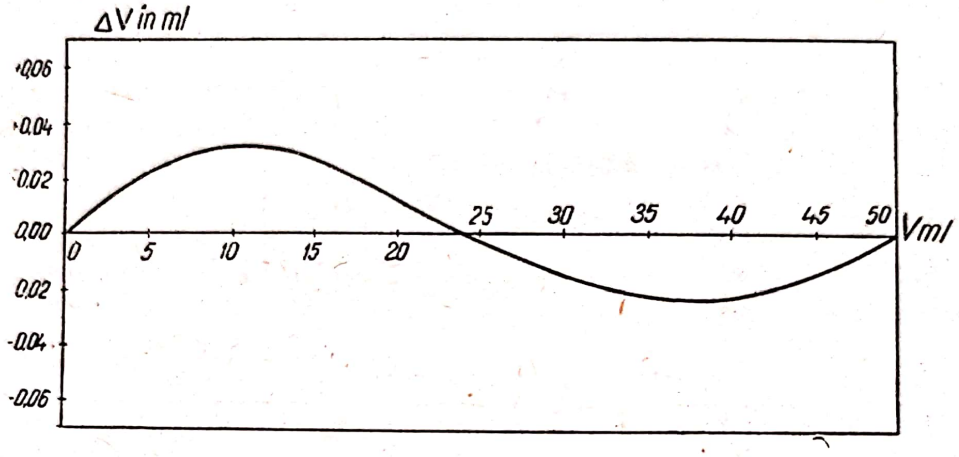


Fig. 12. Curba pentru verificarea biuretei.

vale mai mici (0—2 ml, sau 0—1 sau 0—0,5). În prealabil se va calcula greutatea apei corespunzătoare volumului de 5 ml, 10 ml, . . ., 50 ml. Diferențele se exprimă în mililitri $\frac{\Delta p}{d}$ și se reprezintă grafic trecîndu-le pe ordonată, iar pe abscisă se notează volumul corespunzător al biuretei (fig. 12).

f. Corecția de cîntărire exactă în aer

În analizele care necesită o înaltă precizie, va trebui să se procedeze și la o corecție datorită deplasării unui volum de aer de către greutățile folosite, în sensul că acestea pierd o parte din greutatea lor egală cu greutatea aerului deplasat. Deoarece la 20°C, 1000 ml aer cîntăresc 1,205 g, în total G grame greutăți cu greutatea specifică s, vor deplasa $\frac{G}{s}$ ml aer, adică $\frac{G \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot s}$ g aer și deci greutatea reală la aer va fi $G - \frac{G \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot s} = G'$.

De exemplu, dacă se face o cîntărire la care sînt greutăți numai pe un taler în valoare de 18,4648 g și cu greutatea specifică 8, greutatea reală la aer va fi :

$$18{,}4648 - \frac{18{,}4648 \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot 8} = 18{,}4620 \text{ g} = G'.$$

Dacă se foloseşte metoda dublei cîntăriri, şi pe un taler avem 18,4648 g, iar pe celălalt 8,8024, greutatea reală va fi :

$$\left(18{,}4648 - \frac{18{,}4648 \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot 8}\right) - \left(8{,}8024 - \frac{8{,}8024 \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot d}\right) =$$

$$= (18{,}4648 - 8{,}8024) - \frac{(18{,}4648 - 8{,}8024) \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot 8} = 9{,}6610 \text{ g} = G'.$$

Mai este necesară încă o corecţie, şi anume aceea datorită deplasării unui anumit volum de aer de către substanţa cîntărită. În realitate deci substanţa va fi mai grea tocmai cu greutatea volumului de aer dezlocuit, adică cu $\frac{G' \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot d}$, în care d este greutatea specifică a substanţei, iar G' este valoarea corectată a greutăţilor. Aşadar, adevărata greutate G_0 a substanţei va fi :

$$G_0 = G' + \frac{G' \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot d} = G - \frac{G \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot s} + \frac{\left(G - \frac{G \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot s}\right) 1{,}205}{1\,000 \cdot d}.$$

Dacă se ia $G - \frac{G \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot s} \approx G$, atunci se obţine :

$$G_0 = G\left(1 - \frac{1{,}205}{1\,000 \cdot s} + \frac{1{,}205}{1\,000 \cdot d}\right).$$

Astfel, dacă substanţa cîntărită în primul exemplu de mai sus are $d = 2{,}000$, greutatea volumului de aer deplasat va fi :

$$\frac{18{,}4620 \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot 2} = 0{,}0111 \text{ g}$$

şi substanţa va avea o greutate de $18{,}4620 + 0{,}0111 = 18{,}4731$ g. Cu ajutorul formulei de mai sus, se obţine :

$$G_0 = 18{,}4648\left(1 - \frac{1{,}205}{1\,000 \cdot 8} + \frac{1{,}205}{1\,000 \cdot 2}\right) = 18{,}4731 \text{ g}.$$

Riguros, în aceste calcule, va trebui să se ia pentru s, d şi greutatea unui litru de aer, valorile la temperatura de lucru (pentru aer se ia în considerare şi altitudinea).

g. Echivalent-gram

O consecinţă importantă a legii proporţiilor definite a reacţiilor chimice este noţiunea de echivalent-gram (val). Din analizele unui mare număr de combinaţii în care intră hidrogenul, s-a observat că acest element participă totdeauna la aceste combinaţii într-o proporţie mai mică decît elementul

cu care se combină. De exemplu, analiza apei arată că în această combinație 1,008 g hidrogen se combină cu 8 g oxigen, în H_2S 1,008 g hidrogen se combină cu 16,033 g sulf, în HCl 1,008 g hidrogen se combină cu 35,457 g clor.

Prin echivalent-gram se înțelege astfel cantitatea, exprimată în grame, dintr-un element care se combină cu un atom-gram de hidrogen, adică cu 1,008 g hidrogen.

Unele elemente care nu se combină cu hidrogenul, dar se combină cu oxigenul, se raportează la oxigen, știind că oxigenul și hidrogenul au raportul echivalenților 8 : 1,008. În acest caz, se numește echivalent-gram, acea cantitate din elementul respectiv care se combină cu 8 g oxigen.

Astfel 27,925 g fier se combină cu 8 g oxigen spre a da oxid feros. Echivalentul-gram al fierului față de oxigen este deci 27,925. Deoarece 27,925 g fier se combină cu 16,033 g sulf, se află deci pe cale indirectă că echivalentul-gram al sulfului este 16,033.

Un echivalent-gram este deci acea cantitate (exprimată în grame) dintr-un element, care se combină cu un atom-gram hidrogen sau jumătate atom-gram oxigen, sau care poate înlocui aceste cantități de hidrogen sau de oxigen în combinațiile lor. În reacțiile de neutralizare, reacții cu schimb de protoni, *un echivalent-gram se definește ca fiind cantitatea de substanță care reacționează cu un echivalent-gram de protoni* (=ion-gram de hidrogen) *în reacția respectivă, iar în reacțiile de oxidare și reducere se înțelege prin echivalent-gram, cantitatea de substanță care reacționează cu un electron-gram*, în reacția respectivă. Pentru alte reacții se definește echivalentul-gram ca fiind cantitatea de substanță care reacționează cu cantitatea de substanță care corespunde unui proton-gram sau unui electron-gram.

Deoarece $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$, se observă că o moleculă-gram de $FeCl_3$ care are $6{,}023 \cdot 10^{23}$ molecule, respectiv $6{,}023 \cdot 10^{23}$ ioni Fe^{3+} reacționează cu $6{,}023 \cdot 10^{23}$ electroni; cum greutatea unui electron este de $9{,}107 \cdot 10^{-28}$ g, rezultă că $6{,}023 \cdot 10^{23}$ electroni vor avea o greutate de $5{,}49 \cdot 10^{-4}$ g. Deci un electron-gram este cantitatea de electroni ce cîntărește $5{,}49 \cdot 10^{-4}$ g. Echivalentul-gram al $FeCl_3$ va fi egal cu molecula-gram.

Pentru calculul echivalentului-gram se va ține neapărat seama de reacția chimică ce are loc.

În reacția $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$, echivalentul-gram pentru H_3PO_4 este identic cu molecula-gram, deoarece numai unul din ionii de hidrogen ai acidului fosforic participă la reacție.

În reacția $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$, echivalentul-gram pentru H_3PO_4 este egal cu jumătatea moleculei-gram, deoarece în această reacție, participă doi ioni de hidrogen ai acidului fosforic.

Pentru alte reacții decît acelea de neutralizare, echivalentul-gram se calculează în mod identic. De exemplu în reacția :

$$2KMnO_4 + 5\,(COOH)_2 + 3H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + \\ + 10\,CO_2 + 8\,H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

echivalentul-gram pentru $KMnO_4$ este a cincea parte din molecula-gram deoarece permanganatul acționează după reacția :

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O.$$

În reacția :

$$3SbCl_3 + KJO_3 + 6HCl = 3SbCl_5 + KJ + 3\,H_2O$$

echivalentul-gram pentru KJO_3 este a șasea parte din molecula-gram, deoarece iodul de la J^{5+} în iodat trece la J^- din iodură primind $6e^-$.

În mediu neutru, permanganatul acționează cu trei electroni, după reacția :

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$$

și deci echivalentul-gram va fi a treia parte din molecula-gram de permanganat.

În mediu puternic alcalin, permanganatul acționează cu un singur electron după reacția :

$$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$$

și deci echivalentul-gram va fi egal cu molecula-gram.

O calculare greșită a echivalentului-gram poate avea consecințe grave asupra rezultatului unei analize, în sensul că va fi afectat de erori foarte mari. De exemplu, dacă din cauza unui raționament greșit se ia echivalentul acidului fosforic, în mod mecanic, a treia parte din moleculă și se titrează cu hidroxid de sodiu numai pînă fa losfat primar, eroarea va fi de —67% (rezultatul va fi de trei ori mai mic).

h. Exprimarea concentrațiilor

Concentrația unei soluții se poate exprima în mai multe moduri :

— în fracții molare, $N_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{n} n_i}$, care reprezintă raportul dintre numărul de moli ai unui component și numărul total de moli din soluție, deci $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}$, $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}$; în practica analitică acest mod de a exprima concentrațiile nu se folosește ;

— în moli la 1 000 g dizolvant ; nici acest mod de a exprima concentrațiile nu se folosește în practica analitică ;

— în moli la 1 000 ml soluție, sau concentrația molară, și se notează cu m, cu M, sau în paranteze drepte (croșete) ; se folosește în practica analitică ;

— în echivalenți la 1 000 ml soluție, sau concentrația echivalentă, și se notează cu n sau cu N; se folosește în practica analitică ;

— în grame substanță la 100 g soluție, sau concentrația procentuală (%), care se folosește în practica analitică ;

— în volume substanță dizolvată, care este deci lichidă, la 100 ml soluție ; este concentrația procentuală în volume (se specifică totdeauna) și se folosește mai ales pentru soluțiile de alcool ;

— un caz aparte constituie exprimarea concentrației pentru apa oxigenată și pentru peroxizi ; se folosește așa-zisa concentrație în volume de oxigen, exprimat în litri, care se poate degaja dintr-un litru din soluția respectivă de apă oxigenată ; este de notat că pentru apa oxigenată, concentrația se exprimă și în procente (greutate) ;

— în grade Baumé, și se notează cu °Bé. Este un mod mai vechi de a se exprima concentrațiile, dar cu o largă răspîndire mai ales în practica industrială ; de la gradele Bé se poate trece la densitate cu ajutorul următoarei formule :

pentru lichide mai grele decît apa :

$$d = \frac{144{,}30}{144{,}30 - n} \text{ (pentru 15 °C)}$$

și pentru lichide mai ușoare decît apa :

$$d = \frac{144{,}30}{144{,}30 + n} \text{ (pentru 15 °C)}$$

în care d este densitatea soluției iar n este numărul de grade Bé citit cu areometrul (scara Baumé rațională) ;

pentru scara Baumé mai veche se întrebuințează :

$$d = \frac{146{,}78}{146{,}78 - n} \text{ și } d = \frac{146{,}78}{146{,}78 + n} \text{ (la 17,5 °C).}$$

În industrie se folosește mult exprimarea concentrațiilor în grade Bé și în acest scop există tabele care permit aflarea directă atît a densității dacă se cunoaște numărul de grade Bé, cît și a numărului de grade Bé dacă se cunoaște densitatea.

— prin titrul soluției.

1. Soluții molare. Soluțiile molare sînt acelea care conțin o moleculă-gram (mol) sau o fracțiune de moleculă-gram la un litru de soluție. Concentrația acestei soluții se notează cu m sau cu M, sau cu paranteză dreaptă. De exemplu, pentru o soluție de H_2SO_4, $c = 10^{-2}m$, sau $[H_2SO_4] = 10^{-2}$. O asemenea soluție conține $98{,}08 \cdot 10^{-2} = 0{,}9808$ g H_2SO_4 la litru. O soluție

de Na_2HPO_4 în care $c = 1{,}2 \cdot 10^{-1}m$, conţine $121{,}98 \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-1} = 14{,}6378$ g substanţă la litru soluţie. În general, deci, cantitatea de substanţă la litru de soluţie este dată de relaţia :

$$G \cdot \text{mol} \cdot m = \text{g subst/l}.$$

Invers, cunoscînd cantitatea de substanţă la litru de soluţie, se poate calcula uşor molaritatea m a acelei soluţii după relaţia :

$$m = \frac{\text{g subst/l}}{G \cdot \text{mol}}.$$

Astfel dacă o soluţie de K_2SO_4 conţine 2,6750 g substanţă la litru, molaritatea m a soluţiei va fi :

$$m = \frac{2{,}6750}{174{,}258} = 1{,}53 \cdot 10^{-2}.$$

2. Soluţii normale. Soluţiile normale sînt acelea care conţin un echivalent-gram sau o fracţiune de echivalent-gram la un litru de soluţie. Concentraţia acestei soluţii se notează cu n. De exemplu, pentru o soluţie de H_2SO_4, $c = 10^{-2}n$. O asemenea soluţie conţine $\frac{98{,}082}{2} \cdot 10^{-2} = 0{,}4904$ g substanţă la litru. O soluţie $4{,}5 \cdot 10^{-2}n$ de $KMnO_4$, folosit pentru titrări în mediu acid în care acţionează deci cu 5 electroni, conţine $\frac{158{,}03}{5} \cdot 4{,}5 \cdot 1^{-}0^{2} = 1{,}4223$ g substanţă la litru. În general deci, cantitatea de substanţă la litru de soluţie este dată de relaţia :

$$\frac{G \cdot \text{mol}}{p} \cdot n = \text{g subst/l},$$

în care p este valenţa (numărul de electroni, de ioni de hidrogen, de oxidrili sau echivalentul acestora cu care acţionează substanţa respectivă în relaţia folosită).

Şi în acest caz, cunoscînd cantitatea de substanţă la litru de soluţie, se poate calcula uşor normalitatea n a acelei soluţii după relaţia :

$$n = \frac{p \cdot \text{g subst/l}}{G \cdot \text{mol}}.$$

Astfel, dacă o soluţie de H_3PO_4 ce se va titra pînă la Na_2HPO_4, deci $p = 2$ conţine 23,0286 g substanţă la litru, normalitatea sa va fi :

$$n = \frac{2 \cdot 23{,}0286}{98} = 4{,}7 \cdot 10^{-1}.$$

Pentru soluţiile mai diluate se mai foloseşte exprimarea concentraţiei în echivalenţi-miligram sau milivali (mval) la litru (ape minerale).

În cazul general, pentru titrarea care are la bază reacția :

$$mA + pB = qC + rD,$$

totdeauna n ml din soluția de o anumită normalitate a substanței A vor reacționa tot cu n ml din soluția de aceeași normalitate a substanței B. Se lucrează deci nu cu greutăți ci cu volume, adică cu cifre care au cel mult două zecimale și, prin urmare operațiile de calcul vor fi cu mult mai ușoare.

i. Titrul soluțiilor

Prin titrul unei soluții se înțelege cantitatea de substanță exprimată în grame, din 1 ml de soluție. Se notează cu T. De exemplu, pentru o soluție de NaOH care conține 4,852 g/l

$$T = 0{,}004852.$$

Pentru obținerea unei soluții cu un anumit titru, se procedează în general după următoarele două metode.

1. Prin cîntărirea unei anumite cantități din substanța respectivă, care trebuie deci să întrunească condițiile unei substanțe etalon, (v. p. 48), dizolvînd-o în balon cotat și diluînd cu apă la semn.

La stabilirea titrului unei soluții, nu trebuie să se uite că la unele substanțe dizolvarea este însoțită de degajare de căldură, iar la altele de un consum de căldură. De aceea, după dizolvare și diluare cu apă pînă aproape de semn (2—3 ml mai puțin), se așteaptă un timp oarecare pentru ca soluția din balon să capete temperatura mediului, după care se aduce definitiv la semn cu apă. Operația se execută la temperatura înscrisă pe balon, sau dacă se lucrează la o altă temperatură, se vor face corecțiile necesare (v.p. 36).

2. Prin titrarea cu ajutorul unei substanțe etalon, după una din metodele cunoscute. Pentru aceasta se cîntărește (întodeauna la balanța analitică), din substanța etalon, o anumită cantitate, și anume 0,15—0,20 g, se dizolvă în apă și se titrează cu soluția al cărei titru urmează să se determine.

(În viitor, ori de cîte ori se va arăta că se cîntărește, se înțelege că se folosește balanța analitică, deci o cîntărire cu patru zecimale.)

Nu se cîntărește mai puțin, pentru ca eroarea de cîntărire să nu afecteze prea mult rezultatul titrării. Într-adevăr, dacă se cîntărește de exemplu 0,15 g, cu eroarea de 0,20 mg, această eroare reprezintă 0,13%, dar dacă se cîntărește 0,20 g substanță cu 0,20 mg eroare, aceasta reprezintă 0,1% etc. Așadar, cu cît cantitatea cîntărită este mai mare, cu atît eroarea de cîntărire se va transmite cu o eroare mai mică la titrare, respectiv la stabilirea titrului.

Cîntărind o cantitate mai mare de substanță etalon, consumul de soluție va fi de asemenea mai mare, iar eroarea de titrare va fi implicit mai mică, deoarece va fi repartizată pe un volum mare de soluție. Oricum însă, nu se vor folosi mai mult de 50 ml soluție.

Dacă substanța etalon are un echivalent prea mic, și cîntărirea unei cantități de 0,15—0,20 g ar necesita un consum prea mare de soluție, atunci

se procedează în modul următor : se cîntăreşte din substanţa etalon o cantitate necesară pentru 1 l soluţie de normalitatea dorită, de exemplu $10^{-1}n$. De aici se ia apoi o parte , şi se titrează cu soluţia al cărei titru urmează a se stabili.

Dacă de exemplu urmează să se stabilească titrul unei soluţii de tiosulfat cu $KBrO_3$, atunci 0,20 g vor consuma 71,80 ml soluţie $10^{-1}n$ de tiosulfat, deci prea mult. De aceea se vor cîntări 2,7835 g $KBrO_3$ şi într-un balon cotat se diluează cu apă la semn, obţinînd astfel o soluţie $10^{-1}n$ de $KBrO_3$ (se poate cîntări o cantitate apropiată). O eroare de cîntărire în acest caz de 0,2 mg reprezintă 0,007%, deci este cu totul neglijabilă.

Dacă eroarea de gradare a balonului cotat are o valoare de 0,2 ml, pentru 1 000 ml aceasta reprezintă o eroare de 0,02%.

Dacă din soluţia de $KBrO_3$ se iau 25 ml, cu o biuretă avînd o eroare de 0,1 ml aceasta reprezintă o eroare de 0,00028%, raportată la cantitatea de $KBrO_3$, care se găseşte în 1 000 ml, şi care a fost cîntărită iniţial.

Pentru cazurile amintite, aceasta este o metodă de o înaltă exactitate pentru stabilirea titrului cu ajutorul substanţelor etalon.

Ca regulă generală pentru evitarea unor erori prea mari, stabilirea titrului unei soluţii se va face direct cu substanţa etalon şi nu cu ajutorul altei soluţii, căreia la rîndul său i s-a stabilit titrul cu ajutorul unei substanţe etalon.

Dacă titrul unei soluţii s-a stabilit prin titrare cu ajutorul unei substanţe etalon în prezenţa unui anumit indicator, atunci în general pentru titrările cu această soluţie se va lucra în prezenţa aceluiaşi indicator.

În general se va lucra cu o soluţie titrată pe cît posibil în aceleaşi condiţii, în care s-a titrat această soluţie cu substanţa etalon.

Pentru stabilirea titrului sînt necesare cel puţin două titrări în scopul verificării concordanţei dintre rezultate. Cu cît numărul determinărilor este mai mare, cu atît titrul se va stabili mai exact.

Titrul unei soluţii, aşa cum s-a definit mai sus, este titrul în raport cu substanţa cu care se titrează (reactivul). Să considerăm în mod cu totul general titrarea :

$$mA + nB = pC + qD.$$

Substanţa A se titrează cu soluţia reactivului B, cu titrul T_B. Folosindu-se z ml reactiv B, cantitatea de substanţă A din proba analizată va fi :

$$\frac{z \cdot T \cdot mM_A}{nM_B},$$

în care M_A şi M_B sînt greutăţile moleculare ale substanţelor A şi B participante la reacţia de titrare.

De exemplu, la titrarea H_3PO_4 cu o soluţie de NaOH cu $T_{NaOH} = 0{,}004852$, după reacţia $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$, s-au folosit 25,80 ml. Cantitatea de H_3PO_4 din proba analizată va fi :

$$\frac{4{,}852 \cdot 10^{-3} \cdot 25{,}8 \cdot 98}{80{,}01} = 0{,}1533 \text{ g}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Alături de titrul soluției exprimat în raport cu substanța cu care se titrează, se folosește mult și titrul exprimat în raport cu substanța care se titrează, numit și *titru rațional*. În cazul general expus mai sus, se va nota cu T_A. Astfel, în cazul concret arătat, dacă titrul soluției de NaOH se exprimă în acid fosforic, corespunzător reacției $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2\,H_2O$, $T_{H_3PO_4} = 0{,}005942$, cantitatea de H_3PO_4 corespunzătoare volumului de 25,8 ml NaOH va fi :

$$5{,}942 \cdot 10^{-3} \times 25{,}8 = 0{,}1533 \text{ g}.$$

j. Factorul unei soluții

Este cu mult mai ușor să se prepare soluții de normalitate aproximativă, decît de o normalitate exactă. În acest caz însă este necesară cunoașterea factorului de trecere de la un anumit volum din soluția de normalitate aproximativă, la soluția de normalitate exactă.

Se presupune o soluție de NaOH, cu $T = 0{,}004328$, adică o soluție mai concentrată decît aceea $10^{-1}n$ care are :

$$T = \frac{40}{10 \cdot 1\,000} = 0{,}0040.$$

Cum 0,0040 g NaOH echivalează cu un ml soluție exact $10^{-1}n$, 0,004328 g echivalează cu $\frac{0{,}004328}{0{,}004} = 1{,}0820$ ml. Acest număr, care arată corespondența dintre un ml soluție aproximativ normală și o soluție exact normală (cea mai apropiată), se numește factor și se notează cu F. Deci :

$$F = \frac{T_{real}}{T_{teoretic}}.$$

Să considerăm că la titrarea unei soluții de Fe^{2+} cu o soluție de $KMnO_4 \approx 10^{-1}n$ cu $F = 1{,}082$, s-au folosit 20,30 ml. Rezultă că cei 20,30 ml $KMnO_4$ echivalează cu $1{,}082 \times 20{,}3 = 22$ ml soluție $KMnO_4$ exact $10^{-1}n$. Cum 1 000 ml $KMnO_4$ exact $10^{-1}n$, va reacționa cu 10^{-1} echivalenți-gram de Fe^{2+}, adică cu 5,585 g Fe, rezultă că în proba analizată vor fi $\frac{1{,}082 \cdot 20{,}3 \cdot 5{,}585}{1\,000} = 0{,}1229$ g Fe.

În mod cu totul general, dacă F este factorul și 10^{-n} este normalitatea soluției reactivului B cu care se titrează, iar M_A este greutatea moleculară a substanței A care se titrează, cantitatea de substanță A din proba analizată va fi :

$$\frac{10^{-n} F \cdot V \cdot M_A}{1\,000},$$

în vare V este volumul soluției reactivului B.

k. Obținerea soluțiilor exact normale din soluții aproximativ normale cu $F > 1$

Dintr-o soluție aproximativ normală cu $F > 1$, se poate obține prin diluare o soluție exact normală. Pentru a obține n ml soluție de o normalitate exactă (balonul cotat în care se efectuează operația are n ml), dacă soluția este 10^{-p} normală, și dacă echivalentul-gram este G, vor fi necesare $\frac{n \cdot G \cdot 10^{-p}}{1\,000}$ g substanță.

Dacă soluția are titrul T, rezultă că trebuie să se ia $m = \frac{n \cdot G \cdot 10^{-p}}{1\,000\ T}$ ml, care diluați cu apă pînă la semn în balonul de n ml vor da o soluție 10^{-p} normală.

Dacă de exemplu dintr-o soluție de NaOH, cu $T = 0{,}00440$, ($F = 1{,}1$) trebuie să se obțină 500 ml soluție $10^{-1}n$, atunci se vor întrebuința : $\frac{500 \cdot 40 \cdot 10^{-1}}{4{,}4} = \frac{2\,000}{4{,}4} = 454{,}5$ ml din această soluție și prin diluare pînă la semn ntr-un balon cotat de 500 ml, se va obține soluția exact $10^{-1}n$.

l. Substanțe etalon sau titrimetrice

Substanțele etalon sau titrimetrice sînt acele substanțe de la care prin simplă cîntărire și dizolvare în balon cotat la volum cunoscut, se pot obține soluții cu titru cunoscut. Aceste substanțe servesc în două scopuri :

1) la obținerea directă a soluțiilor cu care prin titrare se vor executa diferite analize, astfel sînt KJO_3 în iodatometrie, $KBrO_3$ în bromatometrie, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ în permanganometrie, $K_2Cr_2O_7$ în bicromatometrie, Na_2SO_4 pentru dozarea bariului, NaCl și KCl pentru dozarea argintului, $AgNO_3$ pentru dozarea halogenurilor și pseudohalogenurilor etc ;

2) pentru stabilirea titrului soluțiilor care se vor folosi ulterior pentru diferite determinări.

Se pot defini, prin urmare, substanțele etalon sau titrimetrice, ca fiind acelea de la care prin simplă cîntărire și aducere la un volum cunoscut a soluției rezultate, se pot obține soluții cu titru cunoscut. Este deci evident că o asemenea substanță trebuie să îndeplinească următoarele condiții.

1. Să fie suficient de pură în sensul ca gradul de impurificare să nu afecteze determinările executate în condițiile de lucru. Se presupune, de exemplu, că pentru stabilirea titrului soluției de NaOH se folosește acid oxalic : $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ și că se va cîntări 0,2 g substanță de puritate 99,9%, adică în cele 0,2 g cîntărite sînt numai 0,1998 g $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$. Pentru 0,2 g $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ s-ar consuma 31,75 ml soluție NaOH $10^{-1}n$, iar pentru 0,1998 g $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ se vor consuma numai 31,71 ml, deci cu 0,04 ml mai puțin, adică la limita de măsurare a volumelor cu o biuretă obișnuită de 50 ml (o picătură 0,035 ml). Rezultă deci că în aceste condiții acidul oxalic de 99,9% este prea puțin pur, dar unul de 99,95% va fi suficient de pur pentru aceste condiții (0,035 ml este volumul de soluție care se poate măsura).

Scanned with OKEN Scanner

În acest mod se consideră deci gradul de puritate al substanțelor etalon.

2. Substanța să aibă formula bine definită și să fie stabilă în condițiile de lucru, adică să nu se carbonateze, să nu se oxideze, să nu absoarbe apă și să nu piardă din eventuala apă de cristalizare pe care o conține.

3. Substanța să fie suficent de stabilă în dizolvantul care se utilizează.

În soluții apoase are de obicei loc fie o carbonatare a substanței, dacă are caracter bazic, fie o oxidare dacă substanța este un reducător față de oxigen, fie o reducere dacă substanța are un caracter oxidant puternic, adică dacă este un oxidant mai puternic decît oxigenul.

Transformările redox pot avea loc cu viteză diferită, însă dacă titrul substanței nu se modifică sensibil timp de 2—3 luni, pentru gradul de exactitate al dozărilor la care se va folosi, luînd în considerare și aparatura folosită (biureta, balanța etc.), se poate considera că substanța etalon este suficient de stabilă.

Așa, de exemplu, permanganatul de potasiu și tiosulfatul de sodiu nu se folosesc ca substanțe titrimetrice, tocmai din cauză că nu îndeplinesc această condiție.

4. Substanța să se poată obține ușor în gradul de puritate necesar.

Borcanele care conțin substanțe titrimetrice au totdeauna un buletin de analiză care indică impuritățile existente și proporția lor.

Gradul de puritate al unei substanțe etalon se poate verifica cel mai ușor și exact cu ajutorul unei alte substanțe etalon de puritate verificată anterior, substanță care poate să fie identică sau deosebită.

Astfel, de exemplu, KJO_3 se poate verifica tot cu KJO_3 garantat, adică de puritate verificată, în modul următor. Cunoscînd consumul dintr-o soluție de $Na_2S_2O_3$ pentru KJO_3 garantat în reacția :

$$KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 3J_2 + 3H_2O + 6KCl$$

se cîntărește o anumită cantitate din KJO_3 care urmează să se controleze și se stabilește consumul de tiosulfat în aceeași reacție.

Puritatea KJO_3 se poate verifica și cu $KBrO_3$ garantat, sau cu $K_2Cr_2O_7$ garantat, în același mod.

Gradul de puritate al unei substanțe etalon se mai verifică cu ajutorul analizei calitative de comparație. Fiecare probă calitativă se execută în aceleași condiții în care s-a executat și analiza substanței de puritate garantată. Intensitatea colorației sau opalescența nu trebuie să fie mai intensă decît pentru probele executate cu substanța a cărei puritate se consideră a fi suficientă pentru condițiile respective de lucru.

m. Despre dizolvanți

Din punctul de vedere care interesează analiza chimică, dizolvanții se pot împărți în : dizolvanți indiferenți și dizolvanți neindiferenți.

1. Dizolvanți indiferenți sînt aceia care o dată cu dizolvarea unei substanțe nu cauzează disocierea în ioni a acesteia, indiferent dacă con-

Scanned with OKEN Scanner

stanta lor dielectrică este mai mare sau mai mică. Aceşti dizolvanţi nu se disociază în ioni şi din acest motiv interacţiunea lor cu substanţa dizolvată nu merge atît de departe încît aceasta să se poată disocia în ioni. De exemplu, acidul picric se dizolvă în benzen, dar soluţia rămîne incoloră deoarece acidul picric nedisociat este incolor. Adăugînd însă anilină, soluţia se colorează în galben o dată cu apariţia ionilor de acid picric, din cauza reacţiei :

$$C_6H_2(NO_2)_3\,OH + C_6H_5\cdot NH_2 = C_6H_5\cdot NH_3^+ + C_6H_2(NO_2)_3O^-.$$

Printre dizolvanţii indiferenţi des întrebuinţaţi sînt : benzenul, sulfura de carbon, tetraclorura de carbon etc.

2. Dizolvanţi neindiferenţi sînt aceia care o dată cu dizolvarea unei substanţe cauzează disocierea acesteia în ioni, în măsură mai mare sau mai mică. Dizolvantul neindiferent este şi el parţial disociat in ioni pozitivi şi negativi.

Dizolvanţii neindiferenţi se împart în două clase :
— dizolvanţi neasemănători apei ;
— dizolvanţi asemănători apei.

1. Dizolvanţii neasemănători cu apa sînt aceia care se disociază mai mult sau mai puţin în ioni pozitivi şi negativi cu structura electronică completă. De exemplu, NaCl în stare topită este un asemenea dizolvant, deoarece se disociază :

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

ambii ioni avînd structura electronică completă (ambii ioni au opt electroni pe ultimul înveliş). De asemenea $AlCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, AgCl, NaOH, KOH etc., sînt dizolvanţi din această categorie, deoarece ionii rezultaţi din disocierea lor au structura electronică completă, cu ultimul înveliş complet (cu 8 sau cu 18 electroni).

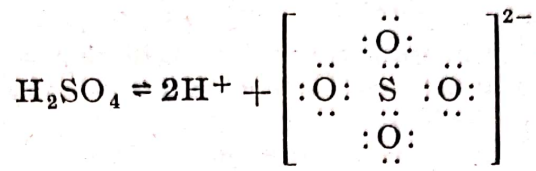
2. Dizolvanţii asemănători cu apa sînt aceia care se disociază mai mult sau mai puţin în ioni pozitivi şi negativi, dar numai ionul negativ are structura electronică completă. De exemplu, apa se disociază în modul următor :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

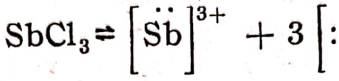
Numai ionul OH^- are structura electronică completă, şi anume :

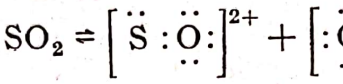
$$\left[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: H \right]^-$$

Acidul sulfuric anhidru este de asemenea un dizolvant din această categorie, deoarece disociindu-se după reacția:

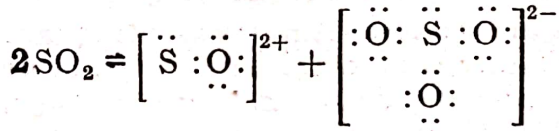


ionul negativ are structura electronică completă.

Pentru $SbCl_3$: 

De asemenea: 

sau



În mod analog $NH_3 \rightleftharpoons \left[H : \underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}} : H\right]^- + H^+$

Dizolvanții neindiferenți manifestă în general o acțiune ionizantă asupra moleculelor substanței dizolvate, atît din cauza proprietăților lor dielectrice, în sensul că pot slăbi forța de legătură dintre diferiții componenți ai moleculei ($F = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}$, în care D este constanta dielectrică a dizolvantului, e_1 și e_2 sînt sarcinile electrice ale celor doi ioni și r este distanța dintre aceștia), dar și din cauza puternicei interacțiuni dintre moleculele dizolvantului sau ionii săi și molecula substanței dizolvate, respectiv ionii acesteia.

Așadar nu se pot neglija proprietățile dizolvantului atunci cînd se studiază comportarea unei anumite substanțe într-o soluție oarecare.

Dintre dizolvanții cunoscuți, apa este cel mai mult întrebuințată în analiza chimică. În ultima vreme se folosește din ce în ce mai mult amoniacul lichid, acidul acetic anhidru, alcoolul anhidru și eterul anhidru.

Este ușor de înțeles că exactitatea unei analize chimice depinde în gradul cel mai înalt de randamentul reacției fundamentale folosite, în sensul că cu cît echilibrul în acea reacție este mai deplasat spre dreapta, cu atît titrarea va fi mai exactă, bineînțeles dacă se respectă celelalte condiții legate de tehnica de lucru. De aceea, după cum se va vedea mai departe, dozarea prin neutralizare a acizilor sau a bazelor prea slabe, sau dozarea prin reacții de deplasare a sărurilor cu o hidroliză prea slabă nu poate f

i

exactă în apă. Prin dizolvarea bazelor foarte slabe în acid acetic anhidru, sau a acizilor foarte slabi în amoniac lichid, gradul lor de disociere crește foarte mult și se pot doza prin neutralizare atît potențiometric cît și în prezența unor indicatori potriviți, cu o exactitate suficientă.

Astfel, în acid acetic anhidru multe baze organice care în apă sînt puțin disociate și deci se titrează cu erori mari sau nici nu se pot titra, devin suficient de puternic disociate pentru a putea fi titrate cu o precizie satisfăcătoare. Bazele Schiff, multe amine terțiare, amide etc., se pot titra potențiometric în acid acetic anhidru ce conține și anhidridă acetică, cu acid percloric sau cu acizi sulfonici în acid acetic anhidru.

În acid acetic anhidru, acizii sulfuric și clorhidric se diferențiază atît de mult, încît se pot titra cu acetați alcalini.

Adeseori, dizolvanții neapoși se folosesc pentru aducerea în soluție, respectiv pentru titrarea multor compuși organici. Astfel, unele baze organice se titrează în amestec de cloroform și propilenglicol, cu acizi organici în același dizolvant. Grupele carboxil din poliesteri se determină prin titrare cu hidroxid de sodiu, după dizolvarea prealabilă a substanței în alcool benzilic și adaos ulterior de cloroform.

Uneori, soluțiile apoase ce conțin dizolvanți organici (miscibili cu apa) se folosesc pentru micșorarea gradului de disociere al unui anumit electrolit slab, de exemplu în reacțiile de neutralizare pentru micșorarea disocierii acizilor și bazelor slabe, în titrimetria prin precipitare pentru micșorarea solubilității (de exemplu micșorarea solubilității cromatului de stronțiu etc.), iar în titrimetria prin formare de complecși pentru micșorarea disocierii combinației complexe ce interesează (de exemplu micșorarea disocierii sulfocianurii ferice).

Folosirea acestor dizolvanți constituie un capitol aparte al titrimetriei, anume titrimetria în medii neapoase. Deoarece aceste metode ridică unele probleme specifice, nu vor fi tratate în cele ce urmează, dar trebuie amintit de la început că utilizarea dizolvanților neapoși, ca amoniacul lichid, acidul acetic anhidru, bioxidul de sulf lichid, eterul anhidru, alcoolii metilic și etilic anhidri etc., deschid noi perspective analizei chimice, deși numărul acestor metode este deocamdată redus.

Deoarece soluțiile apoase se folosesc mult mai frecvent, în cele ce urmează toate reacțiile și echilibrele chimice se vor studia numai în soluții apoase.

n. Activitatea și coeficientul de activitate

La soluții de electroliți slabi în concentrații mai mari și la electroliți tari în general, legea acțiunii maselor nu este aplicabilă în mod direct. Disocierea electroliților tari este un fenomen care nu se supune legii diluției a lui Ostwald. Însă proprietățile soluțiilor de electroliți tari sînt bine definite prin alte manifestări ca : presiunea osmotică, coborîrea punctului de congelare, ridicarea punctului de fierbere, conductivitatea etc.

Scanned with OKEN Scanner

Van't Hoff a căutat să extindă legile gazelor perfecte și la soluții și, conform teoriei, presiunea osmotică a unei soluții ar trebui să fie redată de următoarea formulă :

$$P_{teor} = \nu n k T,$$

în care k este constanta Boltzmann, T este temperatura absolută, n este numărul de molecule pe unitatea de volum și ν este numărul de ioni în care disociază molecula. Presiunea osmotică determinată experimental s-a văzut că este mai mică decît presiunea osmotică calculată :

$$P_{exp} < P_{teor} \text{ sau } P_{exp} = f_0 \nu n k T.$$

Cum νn este proporțional cu concentrația soluției, termenul $f_0 \nu n$ reprezintă o concentrație micșorată și $f_0 < 1$. În acest caz f_0 se numește și coeficient osmotic.

Atît pentru electroliții tari cît și pentru cei slabi, legile soluțiilor perfecte nu se aplică dacă se ia în considerare concentrația. Concentrația duce la valori deosebite față de experiență și anume mai mari pentru : constanta de echilibru la electroliții slabi, și pentru coborîrea crioscopică, ridicarea ebulioscopică, presiunea osmotică etc., la electroliții tari. Pentru a înlătura aceste abateri este suficient a se înlocui concentrația reală c cu o concentrație fictivă a, astfel încît :

$$a < c \text{ și } a = fc,$$

în care $f < 1$.

f se numește coeficient de activitate al electrolitului, iar a se numește activitate sau concentrație activă.

În concluzie, noțiunea de activitate s-a introdus pe de o parte pentru ca legea Guldberg-Waage să fie valabilă pentru echilibrul ionic, respectiv legea diluției a lui Ostwald să se aplice la disociația electroliților slabi, iar pe de altă parte pentru ca legile soluțiilor perfecte să se aplice soluțiilor de electroliți tari.

Noțiunea de coeficient de activitate a fost introdusă pentru prima dată într-un mod pur formal. Mai tîrziu legile coeficienților de activitate pentru diferiți electroliți au fost studiate și elaborate pe cale experimentală. În 1915 s-au elaborat legile teoretice ale coeficienților de activitate (Debye și Hückel).

Încă înainte s-a emis teoria după care anomalia electroliților tari s-ar datora hidratării ionilor. S-a emis apoi teoria, de altfel verificată și de experiență, după care disociația electroliților tari este o reacție totală, dar că între ioni există interacțiuni care împiedică libera lor manifestare.

După cum van der Waals explică micșorarea presiunii unui gaz din cauza atracțiilor intermoleculare, tot astfel teoria modernă a electroliților explică micșorarea presiunii osmotice față de valoarea calculată, prin interacțiunile ionice. Asemănarea este numai formală, deoarece în timp ce forțele de atracție moleculară (la gaze) se micșorează foarte repede o

dată cu creşterea distanţei, forţele interionice se micşorează numai cu inversul pătratului distanţei, fiind de natură electrostatică. Din cauza acestor forţe electrostatice are loc o repartiţie a sarcinilor electrice de un semn în jurul unui ion de semn contrar, caracterizată prin existenţa unui *nor de ioni*. Această imagine, în ultimă analiză, se bazează pe faptul că la distanţa r de un ion oarecare, la timpul t, probabilitatea existenţei unui ion de semn contrar este mai mare decît pentru un ion de acelaşi semn. Există deci un fel de legătură între ionul central şi ionii de semn contrar, de o altă natură decît în combinaţiile chimice şi a cărei intensitate scade pe măsură ce distanţa creşte. Prin urmare, un ion oarecare este înconjurat de un nor de ioni de semn contrar, nor care are o densitate electrică şi o sarcină medie în timp egală cu aceea a ionului central.

Două proprietăţi caracterizează îndeosebi norul de ioni : *raza sa* $\frac{1}{\varkappa}$ *şi timpul de relaxare* τ.

1. Grosimea norului de ioni. Legea după care scade densitatea electrică a norului de ioni în funcţie de distanţă este următoarea :

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{\sqrt{DkT}}{\sqrt{4\pi e^2}\,\sqrt{\Sigma n_i \cdot z_i^2}},$$

în care D este constantă dielectrică a dizolvantului, k este constanta lu Boltzmann ($1{,}38 \cdot 10^{-16}$ erg/grd), T este temperatura absolută, e sarcina elementară de electricitate ($e = 4{,}80 \cdot 10^{-10}$ U. E. S.), n_i numărul de ioni de specia i/cm^3, z_i valenţa electrochimică a ionului de specia i. Apare deci o însumare a produsului $n \cdot z^2$ pentru toţi ionii prezenţi. $\frac{1}{\varkappa}$ este raza norului de ioni şi reprezintă distanţa la care densitatea electrică este redusă la $\frac{1}{e}$ din valoarea sa. Dacă se introduc concentraţiile molare :

$$c = \frac{n \cdot 1\,000}{N},$$

în care N este numărul lui Avogadro ($6{,}023 \cdot 10^{23}$), şi tăria ionică definită prin :

$$J = \frac{1}{2}\sum cz^2,$$

relaţia de mai sus devine :

$$\frac{1}{\varkappa} = 2{,}81 \cdot 10^{-10}\sqrt{\frac{DT}{2J}}\ \text{cm}.$$

Se vede că pe măsură ce concentraţia soluţiei creşte, raza norului de ioni scade.

Scanned with OKEN Scanner

Legea dependenței valorii coeficientului de activitate f de concentrația soluției pleacă de la ideea de forțe interionice și presupunînd că diametrul ionului se poate neglija față de grosimea norului de ioni pe de o parte, iar pe de altă parte, presupunînd că energia potențială a ionilor se poate neglija față de energia lor termică. Aceste din urmă considerente sînt valabile pentru soluții diluate, și expresia coeficientului de activitate în acest caz pentru ionii de specia i este următoarea :

$$-\lg f_i = \frac{1{,}28 \cdot 10^6}{\sqrt{D^3 T^3}} \cdot z_i^2 \sqrt{2J}.$$

Luînd :

$$\frac{1{,}28 \cdot 10^6}{\sqrt{D^3 T^3}} \cdot \sqrt{2} = A$$

se obține :

$$-\lg f_i = A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}\ ;\ \text{pentru } 25°,\ A = 0{,}505 \text{ și deci}$$

$$-\lg f_i = 0{,}505 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}.$$

Pentru 0°, $A = 0{,}486$; pentru 18°, $A = 0{,}500$; pentru 25°, $A = 0{,}505$; pentru 100°, $A = 0{,}568$.

Se vede deci că valoarea coeficientului de activitate, respectiv activitatea unui ion, depinde de concentrația (prezența) tuturor ionilor existenți în soluție (interacțiune ionică) și că scade o dată cu creșterea concentrației.

Din expresia care dă raza norului de ioni $\frac{1}{\varkappa}$ se vede că o dată cu creșterea concentrației, grosimea acestui nor scade și, de exemplu, pentru o soluție de concentrație $c = 0{,}1\ m$ și pentru un electrolit de tipul 1 — 1 ca HCl, KCl etc., $\frac{1}{\varkappa} \sim 10^{-7}$ cm, adică raza norului de ioni ajunge de ordinul de mărime al diametrului ionului.

În tabela 5 se dau valorile razei norului de ioni în Å pentru diferite tării ionice și pentru diferite tipuri de electroliți.

Tabela 5

Valorile razei norului de ioni în cm. 10^{-8}, pentru diferite tipuri de electroliți, în funcție de concentrația soluției

Concentrația mol/l	Tipul electrolitului			
	1—1	1—2	2—2	1—3
10^{-4}	304,30	175,70	152,20	124,20
10^{-3}	96,22	55,55	48,11	39,28
10^{-2}	30,43	17,57	15,22	12,42
10^{-1}	9,62	5,56	4,81	3,93

Scanned with OKEN Scanner

Din tabelă rezultă că raza norului de ioni scade, adică interacţiunea ionică creşte, o dată cu creşterea concentraţiei şi cu creşterea sarcinii electrice a ionilor. Pentru concentraţii $10^{-1}\ m$, raza acestui nor ajunge la valori de ordinul razei de acţiune a ionilor, adică $\sim 5\text{Å}$.

Pentru soluţii mai concentrate, în expresia legii coeficientului de activitate va trebui să intre şi diametrul ionului:

$$-\lg f_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}}{1 + 10^8 \cdot g \cdot a_i \cdot \sqrt{J}}, \qquad (1)$$

în care a_i este diametrul ionului de specia i (în Å).

Pentru 0°, $g = 0{,}324$, pentru 18°, $g = 0{,}327$, pentru 25°, $g = 0{,}328$, pentru 100°, $g = 0{,}342$.

Pentru electroliţii asimetrici formaţi din ioni cu sarcină ridicată ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $Th(NO_3)_4$ etc.), chiar în soluţii mai diluate şi în general o dată cu creşterea concentraţiei, respectiv a tăriei ionice a soluţiei, valabilitatea legii coeficientului de activitate scade.

O dată cu creşterea concentraţiei, proprietăţile individuale ale ionilor se manifestă tot mai intens, astfel încît este necesar a se lua în considerare interacţiunea şi dintre ioni şi molecula dizolvantului. Din acest motiv, pentru soluţiile mai concentrate, expresia coeficientului de activitate conţine termeni suplimentari, caracteristici în general unei anumite soluţii, de exemplu (la 25°C):

$$-\lg f_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}}{1 + 0{,}328 \cdot 10^8 \sqrt{J}} + B + C + \ldots \qquad (2)$$

2. Timpul de relaxare al norului de ioni. Timpul de relaxare este o mărime care caracterizează durata de formare şi de dispariţie a norului de ioni. Dacă, de exemplu, la un moment dat ionul central dispare, atunci va trebui să dispară şi cîmpul electric şi totodată şi norul de ioni. Dispariţia practic completă a norului de ioni nu va avea loc în acelaşi timp cu dispariţia ionului central, ci va necesita un timp oarecare, care se numeşte timp de relaxare.

Spre deosebire de raza norului de ioni $\frac{1}{\varkappa}$, timpul de relaxare τ depinde şi de conductivitatea echivalentă (mobilităţile) a ionilor respectivi la diluţie infinită. Pentru un electrolit binar, de tipul 1 — 1, timpul de relaxare τ este dat de următoarea formulă:

$$\tau = \frac{8{,}85 \cdot 10^{-11}}{n\Lambda_\infty} \cdot D \text{ (în s)},$$

în care D este constanta dielectrică a dizolvantului, n este concentraţia echivalentă (echivalenţi la litru de soluţie), iar Λ_∞ este

conductivitatea echivalentă la diluție infinită a electrolitului, în ohmi^{-1} cm^2.

Pentru electroliții simpli, la temperatura ordinară, timpul de relaxare este de ordinul $\frac{10^{-10}}{m}$ s; m este concentrația molară (mol la litru de soluție).

Raza norului de ioni este o mărime care joacă un rol important în comportarea electroliților în absența curentului electric, iar timpul de relaxare determină fenomenele de conductivitate, cînd ionul central se deplasează sub acțiunea cîmpului electric.

Importanța teoriei moderne a electroliților, pentru chimistul analist, constă în faptul că acesta trebuie să țină seama în operațiile analitice care au drept scop identificarea, respectiv dozarea unui anumit ion, de prezența în soluție a tuturor ionilor existenți.

De foarte multe ori, pentru chimistul analist problema identificării, respectiv a dozării unui anumit ion se complică mult, tocmai din cauza prezenței altor ioni în soluție. Interacțiunile ionilor străini se manifestă cîteodată prin formarea unor combinații cu ionul de analizat, însă tot de atîtea ori aceste interacțiuni sînt numai de natură electrostatică, dar suficient de puternice pentru a împiedica libera manifestare a ionului de analizat.

Din aceste motive, chimistul analist nu trebuie să uite că în timpul unei analize alți ioni care nu participă la reacția fundamentală, prin interacțiunile ce le exercită, pot modifica pH-ul, potențialul, solubilitatea etc., într-o măsură suficient de mare, încît să condiționeze exactitatea respectivei analize.

La tratarea matematică a diferitelor echilibre care iau naștere în decursul unei titrări, se iau în considerare concentrațiile, deși în mod riguros ar trebui considerate activitățile ionilor.

Trebuie să se spună de la început că problema calculului exact al coeficienților de activitate pentru soluții mai concentrate nu este rezolvată pînă în prezent. Razele ionice pentru diferite concentrații sînt de asemenea puțin cunoscute și de aceea determinările experimentale nu coincid de multe ori cu valorile calculate.

Dacă pentru diametrul ionilor se ia în medie valoarea $3\text{Å} = 3 \cdot 10^{-8}$ cm, ceea ce de fapt corespunde în multe cazuri realității pentru soluții nu prea concentrate ($c \approx 10^{-1} m$), atunci formula (2) devine:

$$-\lg f_i = 0{,}505 \cdot z_i^2 \frac{\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}}$$

pentru 25°C.

Tabela 6 conține valorile coeficientului de activitate pentru ioni de valență diferită și pentru tării ionice diferite, calculate cu ajutorul formulei de mai sus.

Tabela 6

Valorile calculate ale coeficienților de activitate pentru diferiți ioni în funcție de tăria ionică a soluției

Tăria ionică $J = \frac{1}{2}\sum c_z^2$	Coeficientul de activitate f			
	Ioni monovalenți	Ioni bivalenți	Ioni trivalenți	Ioni tetravalenți
0	1,000	1,000	1,000	1,000
0,001	0,965	0,867	0,726	0,566
0,002	0,952	0,820	0,639	0,441
0,005	0,926	0,736	0,501	0,293
0,01	0,900	0,655	0,386	0,180
0,05	0,809	0,428	0,148	0,033
0,1	0,756	0,327	0,081	0,011
0,2	0,697	0,238	0,039	0,003

În figura 13 se reprezintă grafic dependența dintre valoarea coeficientului de activitate și tăria ionică pentru diferite tipuri de ioni.

De exemplu, pentru o soluție de KCl 10^{-2} *m*, tăria ionică va fi

$$J = \frac{1}{2}(0{,}01 \cdot 1^2 + 0{,}01 \cdot 1^2) = 0{,}01.$$

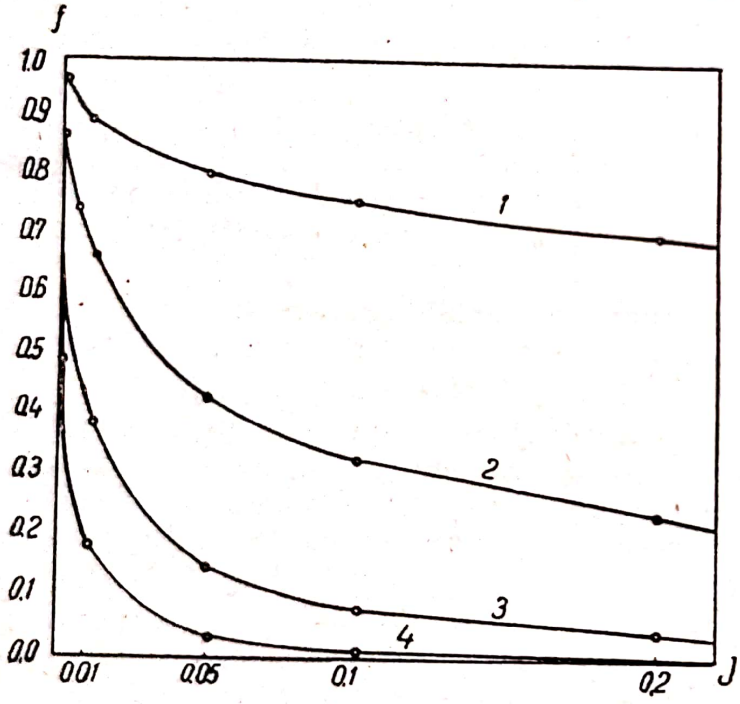


Fig. 13. Variația coeficientului de activitate în funcție de tăria ionică pentru ioni 1–4.

Pentru o soluție de $BaCl_2$ 10^{-2} *m*, tăria ionică va fi:

$$J = \frac{1}{2}(0{,}01 \cdot 2^2 + 0{,}02 \cdot 1^2) = 0{,}03$$

și

$$-\lg f_{Cl^-} = 0{,}505 \cdot 1^2 \frac{\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} = 0{,}07454$$

și

$\lg f_{Cl^-} = 1{,}92546$ iar $f_{Cl^-} = 0{,}842$.

Pentru o soluție de $BaCl_2$ 10^{-1} *m* și HCl 10^{-2} *m*, tăria ionică va fi:

$$J = \frac{1}{2}(0{,}1 \cdot 2^2 + 0{,}2 \cdot 1^2 + 0{,}01 \cdot 1^2 + 0{,}01 \cdot 1^2) = 0{,}305$$

$$-\lg f_{Ba_2+} = 0{,}505 \cdot 2^2 \frac{\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} = 0{,}71872$$

și

$$\lg f_{Ba^{2+}} = \bar{1},28128, \text{ iar } f_{Ba^{2+}} = 0,191.$$

Pentru o soluție de $FeCl_3$ 10^{-1} m și NH_4Cl $5 \cdot 10^{-2}$ m, tăria ionică va fi:

$$J = \frac{1}{2}(0,1 \cdot 3^2 + 0.3 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2) = 0,65.$$

Valorile coeficienților de activitate astfel calculate și conținute în tabela 6 se apropie cu atît mai mult de valorile experimentale, cu cît tăria ionică a soluției este mai mică.

În tabela 7 se dau valorile experimentale ale coeficienților de activitate pentru o serie de ioni și pentru tării ionice diferite.

Tabela 7

Coeficientul de activitate al unor ioni în funcție de tăria ionică a soluției

Ionul	Tăria ionică $J = \frac{1}{2}\sum cz^2$					
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,05	0,1
H^+	0,98	0,97	0,95	0,92	0,88	0,84
OH^-	0,98	0,97	0,95	0,92	0,85	0,81
Cl^-, Br^-, J^-	0,98	0,97	0,95	0,92	0,84	0,79
Li^+	0,98	0,97	0,95	0,92	0,85	0,81
Na^+	0,98	0,97	0,95	0,92	0,84	0,80
K^+, Rb^+, Cs^+	0,98	0,97	0,95	0,92	0,84	0,79
Ag^+	0,97	0,96	0,93	0,90	0,80	0,77
Tl^+	0,97	0,96	0,93	0,90	0,75	0,64
NO_3^-	0,97	0,96	0,94	0,91	0,77	0,68
ClO_3^-, BrO_3^-, JO_3^-	0,95	0,93	0,89	0,85	0,70	0,61
Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}	0,78	0,74	0,66	0,60	0,43	0,34
SO_4^{2-}	0,77	0,71	0,63	0,56	0,35	0,26
La^{3+}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$	0,73	0,66	0,55	0,47	0,28	0,21

Din datele cuprinse în această tabelă reiese că valorile calculate ale coeficientului de activitate pentru ioni monovalenți (tabela 6) concordă mulțumitor cu valorile experimentale pînă la tării ionice sub 0,1.

Activitatea mijlocie $a_\pm$, a unui electrolit binar, este dată de media geometrică a celor două activități ale anionului și cationului, deci: $a_\pm = \sqrt{a_+ \cdot a_-}$.

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea, coeficientul de activitate mijlociu $f_\pm$, al unui electrolit binar, este dat de următoarea relaţie :

$$f_\pm = \sqrt{f_+ \cdot f_-}.$$

Prin urmare : $a_\pm = f_\pm \cdot c_\pm$, unde $c_\pm$ este concentraţia molară a electrolitului binar.

Pentru un electrolit ternar de tipul 1—2

$$a_\pm = \sqrt[3]{a_+ \cdot a_-^2}, \text{ sau } a_\pm = \sqrt[3]{a_+^2 \cdot a_-}$$

şi

$$f_\pm = \sqrt[3]{f_+ \cdot f_-^2}, \text{ sau } f_\pm = \sqrt[3]{f_+^2 \cdot f_-} \text{ etc.}$$

În general, pentru electroliţi, coeficientul de activitate al anionului este diferit de cel al cationului. Diferenţa creşte o dată cu creşterea tăriei ionice a soluţiei. În tabela 8 se dau valorile coeficientului de activitate pentru clorura de sodiu şi pentru ionii săi.

Tabela 8

Coeficienţii de activitate individuali şi mijlocii pentru NaCl în funcţie de tăria ionică

Tăria ionică $J = \frac{1}{2}\sum c_i z_i^2$	f_{Na^+}	f_{Cl^-}	f_{NaCl}	Tăria ionică $J = \frac{1}{2}\sum c_i z_i^2$	f_{Na^+}	f_{Cl^-}	f_{NaCl}
0,005	0,94	0,92	0,928	0,5	0,82	0,74	0,778
0,01	0,94	0,87	0,903	0,1	0,80	0,58	0,680
0,05	0,86	0,78	0,821	1	0,81	0,53	0,656

În tabela 9 se dau valorile coeficienţilor de activitate pentru o serie de electroliţi la diferite concentraţii molare.

Din valorile cuprinse în această tabelă reiese că, pentru electroliţi de acelaşi tip şi pentru aceleaşi concentraţii, coeficienţii de activitate au valori diferite, din cauza comportării diferite a acestor electroliţi în soluţie.

Concluzia care reiese clar din toate consideraţiile şi datele experimentale în legătură cu activitatea, respectiv cu coeficientul de activitate al electroliţilor, este aceea că mai ales pentru soluţii mai concentrate, fiecare electrolit are o comportare proprie. De aceea chimistul analist trebuie să ţină seama în decursul efectuării unei analize, de electrolitul cu care lucrează şi de prezenţa altor electroliţi în aceeaşi soluţie, bineînţeles în măsura în care aceste interacţiuni ajung în domeniul de sensibilitate al aparaturii cu care se lucrează.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 9

Coeficientul de activitate al unor electroliți în funcție de concentrația molară a soluției

Electrolitul	Concentrația soluției în mol/l				Electrolitul	Concentrația soluției în mol/l			
	0,001	0,01	0,1	1,0		0,001	0,01	0,1	1,0
HCl	0,97	0,90	0,80	0,81	$KClO_3$	0,97	0,91	0,76	—
HBr	0,97	0,91	0,81	0,87	K_2CO_3	0,89	0,74	0,50	0,33
HNO_3	0,97	0,90	0,79	0,72	K_2SO_4	0,89	0,71	0,43	—
$HClO_4$	—	—	—	0,81	LiCl	0,96	0,89	0,78	0,76
H_2SO_4	0,83	0,54	0,27	0,13	$MgCl_2$	—	—	0,56	0,62
NaOH	—	0,90	0,77	0,68	$MgSO_4$	—	0,40	0,18	0,06
KOH	—	0,90	0,80	0,76	$MnSO_4$	—	—	0,25	0,07
$Ba(OH)_2$	—	0,71	0,44	—	$NiSO_4$	—	—	0,18	0,05
$AgNO_3$	—	0,90	0,72	0,40	NH_4Cl	0,96	0,88	0,74	0,57
$Al(NO_3)_3$	—	—	0,20	0,19	NH_4NO_3	0,96	0,88	0,73	0,47
$BaCl_2$	0,88	0,72	0,49	0,39	$(NH_4)_2SO_4$	0,87	0,67	0,40	0,16
$Ba(NO_3)_2$	0,88	0,71	0,43	—	NaF	—	0,90	0,75	—
$CaCl_2$	0,89	0,73	0,52	0,71	NaCl	0,97	0,90	0,78	0,66
$Ca(NO_3)_2$	0,88	0,71	0,48	0,35	NaBr	0,97	0,91	0,80	0,69
$CdCl_2$	0,76	0,47	0,21	0,06	NaJ	0,97	0,91	0,83	0,80
$CdSO_4$	0,73	0,40	0,17	0,045	$NaNO_3$	0,97	0,90	0,77	0,55
$CuCl_2$	0,89	0,72	0,52	0,43	$NaClO_4$	0,97	0,90	0,77	0,58
$CuSO_4$	0,74	0,41	0,16	0,047	$PbCl_2$	0,86	0,61	—	—
$FeCl_3$	0,89	0,75	0,585	0,67	$Pb(NO_3)_2$	0,88	0,69	0,37	0,11
KCl	0,97	0,90	0,78	0,61	TlCl	0,96	0,90	—	—
$K_4[Fe(CN)_6]$	—	—	0,14	—	$ZnSO_4$	0,70	0,39	0,15	0,045

Teoria modernă a electroliților, bazată pe interacțiunile ionice, va trebui completată într-o concepție mai largă și cu luarea în considerare a interacțiunilor dintre substanța dizolvată și moleculele dizolvantului, mai ales pentru concentrații mai mari.

Cum în analiza volumetrică concentrația soluțiilor participanților la reacția fundamentală nu depășește decît rareori 10^{-1} *m*, tratarea problemelor care se ivesc, prin prisma considerațiilor expuse mai sus, respectiv lucrînd cu activități în locul concentrațiilor, oferă o privire mai justă asupra comportării electroliților. Nu trebuie însă să se uite că în analiza chimică calculele fundamentale se bazează pe concentrații (este vorba de raporturile stoechiometrice), și de asemenea, că mai ales fenomenele din jurul punctului de echivalență hotărăsc în cea mai mare măsură exactitatea titrării. Din aceste motive, în expunerea bazelor teoretice ale diferitelor capitole ale analizei volumetrice, ca și la tratarea diferitelor metode, s-au folosit concentrațiile, urmînd ca cititorul să folosească de la caz la caz activitățile. Acest lucru este foarte ușor, dacă se cunosc concentrațiile ionilor prezenți în soluție precum și diametrul lor, dar și atunci numai datele experimentale vor avea ultimul cuvînt.

Scanned with OKEN Scanner

o. Constanta termodinamică de echilibru

Legea acţiunii maselor capătă o formă riguroasă numai dacă se iau în considerare activităţile substanţelor existente la stabilirea echilibrului. Astfel, valoarea constantei de echilibru depinde de concentraţie pentru o anumită temperatură, mai ales pentru soluţiile mai concentrate.

În tabela 10 se dau valorile constantei de disociaţie a acidului acetic la 25°C şi pentru diferite concentraţii (molare).

Tabela 10

Valorile constantei de disociaţie a acidului acetic la 25°C şi pentru diferite concentraţii (molare)

Concentraţia mol/l	$K \cdot 10^5$	Concentraţia mol/l	$K \cdot 10^5$	Concentraţia mol/l	$K \cdot 10^5$	Concentraţia mol/l	$K \cdot 10^5$
1,0	1,40	0,13	1,81	0,016	1,85	0,002	1,84
0,5	1,65	0,063	1,84	0,004	1,84	0,001	1,84
0,25	1,76	0,032	1,85				

Pentru reacţia generală :

$$mA + nB + \ldots \rightleftharpoons pC + qD + \ldots$$

$K_c = \dfrac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$ = constanta clasică de echilibru (în termeni de concentraţie) şi depinde de concentraţie.

Dacă se trece de la concentraţii la activităţi, se obţine :

$$K = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^m \cdot a_B^n} = \frac{f_C^p [C]^p \cdot f_D^q [D]^q}{f_A^m [A]^m \cdot f_B^n [B]^n} =$$

= constanta termodinamică de echilibru, a cărei valoare pentru o anumită temperatură nu mai depinde de concentraţie.

Pentru disocierea unui acid slab HA,

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$$

se obţine :

$$K_c = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \text{ respectiv } K = \frac{a_{A^-} \cdot a_{H^+}}{a_{HA}} = \frac{f_{A^-} \cdot [A^-] \cdot f_{H^+} \cdot [H^+]}{f_{HA}[HA]}.$$

Deoarece interacţiunile dintre moleculele nedisociate, deci electric neutre, sînt foarte slabe, chiar la concentraţii ceva mai ridicate (10^{-1} *m*), se poate înlocui activitatea prin concentraţie şi dacă :

$$f_+ \cdot f_- = f_\pm^2$$

(deoarece se știe că $f_{\pm} = \sqrt{f_+ \cdot f_-}$), atunci se poate scrie :

$$K = \frac{[A^-]\,[H^+]\,f_{\pm}^2}{[HA]}$$

și mai departe :

$$K = f_{\pm}^2 \cdot K_c .$$

Deoarece coeficientul de activitate variază o dată cu concentrația (tăria ionică a soluției), va trebui ca și K_c să depindă de concentrație, ceea ce de altfel arată și experiența.

Pentru diluții suficient de mari ($c \to 0, f = 1$), valorile celor două constante sînt egale.

În viitor, pentru a deosebi constanta de disociere a unui acid de aceea a unei baze, se va nota cu K_a constanta clasică de disociere a acizilor și cu K_a' constanta termodinamică de disociere.

În mod similar, pentru o bază slabă care se disociază :

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-,$$

rezultă :

$$K = f_{\pm}^2 \cdot K_c$$

în care :

$$K_c = \frac{[B^+]\,[OH^-]}{[BOH]}.$$

Pentru a deosebi constanta de disociere a bazelor de aceea a acizilor, în viitor se va nota cu K_b constanta clasică de disociere a bazelor și cu K_b' constanta termodinamică de disociere.

Scanned with OKEN Scanner

II. Volumetria prin reacţii de neutralizare

A. Introducere

a. Disocierea apei

Apa distilată în condiţii deosebite de puritate, în absenţa aerului (CO_2) şi în vase de platină, conduce curentul electric (se constată experimental, deşi în măsură foarte redusă) datorită prezenţei ionilor H^+ şi OH^- rezultaţi din disociaţia sa :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Se spune că o substanţă este *disprotidă* cînd se disociază în ioni de hidrogen, deci din acest punct de vedere apa este un disprotid. În realitate ionul de hidrogen este asociat cu o moleculă de apă în ionul H_3O^+ numit hidroniu sau hidroxoniu.

Astfel se poate scrie şi reacţia :

$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$$

Apa poate deci primi şi ioni de hidrogen şi din acest motiv se numeşte *emprotid*. În ansamblu se poate deci scrie :

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Deoarece în soluţia apoasă funcţia acidă este adusă de ionul de hidrogen, respectiv de ionul H_3O^+, iar funcţia bazică de ionul de hidroxil OH^-, se spune despre apă că este un lichid *amfiprotolitic* sau *protolitic*.

Asemănătoare cu apa din acest punct de vedere sînt şi alte lichide, numite protolitice, ca, de exemplu :

$$2C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^-$$
$$2CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$$
$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

Scanned with OKEN Scanner

$$2CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$$
$$2SH_2 \rightleftharpoons SH_3^+ + SH^-$$
$$2HF \rightleftharpoons FH_2^+ + F^-$$
$$2SO_2 \rightleftharpoons SO^{2+} + SO_3^{2-}.$$

În stare pură toate aceste lichide conduc curentul electric într-o măsură mai mare sau mai mică, deoarece disociază atît ioni care aduc funcția acidă, cît și ioni care aduc funcția bazică (p. 70 și 72).

În concluzie, pentru definirea stării protolitice, prezența ionilor de hidrogen nu este necesară și de aceea este mai bine să se numească acești dizolvanți *ionolitici*.

Disociația electrolitică a dizolvanților puri este deci o autoionoliză și are loc numai pentru acei care sînt amfiionolitici.

Conductibilitatea electrică a apei este foarte redusă, și anume pentru 15°C conductivitatea echivalentă este:

$$\Lambda = 6{,}84 \cdot 10^{-7} \text{ mho} \cdot \text{cm}^2, \quad (1 \text{ mho} = 1 \text{ ohm}^{-1}).$$

Dacă se ia în considerare gradul de disociație al unui electrolit parțial disociat, atunci pentru:

$$AB \rightleftharpoons A^- + B^+, \text{ rezultă:}$$

$$K_c = \frac{[A^-]\,[B^+]}{[AB]} \text{ și deci:}$$

$$[A^-] = \alpha \cdot c = [B^+], \text{ iar } [AB] = c\,(1-\alpha)$$

c fiind concentrația molară.

În acest caz:

$$K_c = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c.$$

Deoarece pentru electroliți, $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$, în care Λ este conductivitatea echivalentă la concentrația de lucru, iar Λ_∞ este conductivitatea echivalentă la diluție infinită, $\Lambda_\infty = l_+ + l_-$, adică în cazul apei:

$$\Lambda_\infty = l_{H^+} + l_{OH^-}$$

în care l_+ și l_- sînt mobilitățile ionilor în care se disociază electrolitul la diluție infinită în $\text{ohmi}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

În cazul apei la 15° C, $l_{H^+} = 314{,}5$ și $l_{OH^-} = 174$, astfel încît $\alpha = \frac{6{,}84 \cdot 10^{-7}}{314{,}5 + 174} = 1{,}4 \cdot 10^{-9}$.

Pentru apă, concentrația molară la 15° C va fi :

$$c = \frac{1\,000 \cdot d}{18{,}016} = \frac{998{,}595}{18{,}016} = 55{,}43$$

astfel încît :

$$K_{H_2O} = \frac{(1{,}4 \cdot 10^{-9})^2}{1 - 1{,}4 \cdot 10^{-9}} \cdot 55{,}43 = 1{,}09 \cdot 10^{-16} \text{ (la 15°)}.$$

Deoarece reacția :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

este endotermă, rezultă că o dată cu creșterea temperaturii, echilibrul de disociație va fi deplasat spre dreapta, respectiv va crește constanta de disociație. Această dependență dintre variația temperaturii și variația constantei de disociație a apei, ca de altfel a oricărui electrolit slab, este dată de ecuația lui van't Hoff :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

sau după integrare (considerînd pe Q constant)

$$\ln K = -\frac{Q}{RT} + I$$

în care :

I este constanta de integrare ;
R — constanta gazelor (1,987 cal/grd · mol) ;
T — temperatura absolută.
$Q = 13{,}7$ kcal (25°C) este căldura de reacție (pentru soluții căldura de reacție la volum constant este practic egală cu căldura de reacție la presiune constantă), care este egală cu căldura de neutralizare a unui acid total disociat cu o bază total disociată în soluție infinit diluată :

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O.$$

Dacă se integrează între două limite de temperatură T_1 și $T_2 (T_2 > T_1)$, atunci (considerînd pe Q constant între limitele de temperatură) se obține :

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

sau

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2},$$

sau

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = 2{,}303 \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Produsul ionic al apei. Produsul ionic al apei este definit ca produsul dintre concentrațiile la echilibru ale ionilor rezultați din disocierea apei, adică :

$$P_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-].$$

Dacă într-o soluție apoasă crește $[OH^-]$, prin adaosul unei baze, echilibrul de disociație al apei se deplasează astfel încît produsul $[H^+] \cdot [OH^-] = P_{H_2O}$, pentru temperatura respectivă, rămîne constant, deci $[H^+]$ va scădea.

Dacă crește $[H^+]$, atunci echilibrul de disociație al apei va fi deplasat, respectiv scade $[OH^-]$ astfel încît produsul $[H^+][OH^-] = P_{H_2O}$ rămîne constant (la temperatură constantă).

Dacă se ia în considerare constanta de disociație a apei :

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]}$$

și dacă $[H_2O]$ se consideră practic neschimbată (disociația este neglijabilă), atunci pentru 15° C :

$$[H^+]\,[OH^-] = K_{H_2O}\,[H_2O] = 1{,}09 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}43 = 0{,}6 \cdot 10^{-14}$$

Pentru apa distilată, fără nici un adaos de alt electrolit, deci pentru aceste concentrații reduse ale ionilor H^+ și OH^-, concentrațiile acestor ioni vor fi egale cu activitățile. Pentru soluțiile de electroliți și alte substanțe, va trebui să se recurgă la activități, și deci :

$$P'_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = f_{H^+}[H^+] \cdot f_{OH^-}[OH^-] = f_{\pm}^2\,[H^+][OH^-]$$

de unde :

$$[H^+][OH^-] = \frac{P'_{H_2O}}{f_{\pm}^2}.$$

Deoarece pentru apa pură $[H^+] = [OH^-]$, rezultă că :

$$[H^+]^2 = [OH^-]^2 = P_{H_2O}$$

și

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{P_{H_2O}}.$$

Tabela 11 conține valorile produsului ionic al apei și $\sqrt{P_{H_2O}}$ pentru diferite temperaturi. Din datele acestei tabele, rezultă că produsul ionic al apei crește o dată cu creșterea temperaturii, așa cum de altfel era și de așteptat (v. ecuația lui van't Hoff integrată p. 66.).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 11

Produsul ionic al apei la diferite temperaturi

t °C	P_{H_2O}	$\sqrt{P_{H_2O}}$
0°	$10^{-14,89} = 0,13 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,44} = 0,36 \cdot 10^{-7}$
5°	$10^{-14,68} = 0,21 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,34} = 0,46 \cdot 10^{-7}$
10°	$10^{-14,45} = 0,36 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,23} = 0,59 \cdot 10^{-7}$
15°	$10^{-14,24} = 0,58 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,12} = 0,76 \cdot 10^{-7}$
16°	$10^{-14,20} = 0,63 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,10} = 0,79 \cdot 10^{-7}$
17°	$10^{-14,17} = 0,68 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,08} = 0,82 \cdot 10^{-7}$
18°	$10^{-14,13} = 0,74 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,07} = 0,86 \cdot 10^{-7}$
19°	$10^{-14,10} = 0,79 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,05} = 0,89 \cdot 10^{-7}$
20°	$10^{-14,07} = 0,86 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,03} = 0,93 \cdot 10^{-7}$
21°	$10^{-14,03} = 0,93 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,02} = 0,96 \cdot 10^{-7}$
22°	$10^{-14,00} = 1,00 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,00} = 1,00 \cdot 10^{-7}$
23°	$10^{-13,96} = 1,10 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,98} = 1,05 \cdot 10^{-7}$
24°	$10^{-13,93} = 1,19 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,96} = 1,09 \cdot 10^{-7}$
25°	$10^{-13,90} = 1,27 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,95} = 1,13 \cdot 10^{-7}$
26°	$10^{-13,86} = 1,38 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,93} = 1,17 \cdot 10^{-7}$
27°	$10^{-13,83} = 1,50 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,92} = 1,20 \cdot 10^{-7}$
28°	$10^{-13,79} = 1,62 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,90} = 1,27 \cdot 10^{-7}$
29°	$10^{-13,76} = 1,76 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,88} = 1,33 \cdot 10^{-7}$
30°	$10^{-13,73} = 1,89 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,86} = 1,37 \cdot 10^{-7}$
31°	$10^{-13,69} = 2,04 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,85} = 1,43 \cdot 10^{-7}$
32°	$10^{-13,66} = 2,19 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,83} = 1,48 \cdot 10^{-7}$
33°	$10^{-13,63} = 2,35 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,82} = 1,53 \cdot 10^{-7}$
34°	$10^{-13,60} = 2,51 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,80} = 1,59 \cdot 10^{-7}$
35°	$10^{-13,57} = 2,71 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,79} = 1,65 \cdot 10^{-7}$
36°	$10^{-13,54} = 2,92 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,77} = 1,71 \cdot 10^{-7}$
37°	$10^{-13,51} = 3,13 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,75} = 1,77 \cdot 10^{-7}$
38°	$10^{-13,48} = 3,35 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,74} = 1,83 \cdot 10^{-7}$
39°	$10^{-13,45} = 3,59 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,72} = 1,89 \cdot 10^{-7}$
40°	$10^{-13,42} = 3,80 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,71} = 1,95 \cdot 10^{-7}$
50°	$10^{-13,20} = 6,30 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,60} = 2,5 \cdot 10^{-7}$
60°	$10^{-12,90} = 12,60 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,45} = 3,6 \cdot 10^{-7}$
70°	$10^{-12,68} = 21,00 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,34} = 4,6 \cdot 10^{-7}$
80°	$10^{-12,47} = 34,00 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,24} = 5,8 \cdot 10^{-7}$
90°	$10^{-12,28} = 52,00 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,14} = 7,2 \cdot 10^{-7}$
100°	$10^{-12,13} = 74,00 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,07} = 8,6 \cdot 10^{-7}$
120°	$10^{-11,90} = 125,00 \cdot 10^{-14}$	$10^{-5,95} = 11,0 \cdot 10^{-7}$

Pentru o anumită temperatură, disociaţia apei creşte o dată cu creşterea tăriei ionice a soluţiei. Rezultă aşadar că va creşte şi interacţiunea dintre apă şi substanţa dizolvată care, în ceea ce priveşte apa, are drept consecinţă o deplasare spre dreapta a reacţiei de disociaţie : $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$.

În tabela 12 se arată valoarea $10^7 \cdot \sqrt{P_{H_2O}}$ la 25°C, pentru soluţiile unor săruri neutre. Şi ceilalţi dizolvanţi amfiionolitici se pot caracteriza de asemenea printr-un produs ionic. De exemplu, pentru alcoolul etilic :

$$P = [C_2H_5OH_2^+]\,[C_2H_5O^-] = 10^{-19,13}.$$

Pentru amoniacul lichid :

$$P = [NH_4^+]\,[NH_2^-] = 10^{-29} \text{ (la } -50^\circ \text{ C)}.$$

Pentru acidul acetic anhidru :

$$P = [CH_3COOH_2^+]\,[CH_3COO^-] = 10^{-13,00}.$$

Tabela 12

$10^7 \cdot \sqrt{P_{H_2O}}$ pentru diferite săruri, la 25°C

$J = \frac{1}{2}\sum cz^2$	LiBr	CsCl	$SrCl_2$	$BaCl_2$		$J = \frac{1}{2}\sum cz^2$	LiBr	CsCl	$SrCl_2$	$BaCl_2$	
				I	II					I	II
0,01	—	—	1,12	1,11	1,13	0,70	—	1,346	—	1,58	1,58
0,03	1,19	—	—	—	—	0,80	1,58	—	1,68	—	—
0,04	1,22	—	—	—	—	1,00	1,59	1,320	1,79	1,64	1,64
0,05	1,24	—	1,23	1,26	1,23	1,25	1,60	—	—	—	—
0,06	1,26	—	—	—	—	1,50	1,59	—	1,78	1,72	1,71
0,08	1,29	—	—	—	—	2,00	—	—	1,81	1,75	1,73
0,10	1,32	1,259	1,30	1,32	1,31	2,50	—	—	—	1,74	1,73
0,15	1,37	—	—	—	—	3,00	—	—	1,79	1,69	1,71
0,20	1,41	1,305	1,41	1,40	1,40	3,50	—	—	—	1,64	1,61
0,30	—	—	1,49	—	—	4,00	—	—	1,74	1,60	1,62
0,40	1,51	—	1,55	—	—	5,00	—	—	1,68	—	—
0,50	—	1,350	—	1,56	1,54	6,00	—	—	1,58	—	—
0,60	1,55	—	1,63	—	—	7,00	—	—	1,47	—	—

Pentru bioxidul de sulf lichid :

$$P = [SO^{2+}]\,[SO_3^{2-}] = 10^{-11,28} \text{ (la } 0^\circ \text{ C) etc.}$$

Pentru apa grea, reacția de disociere va fi :

$$D_2O \rightleftharpoons D^+ + OD^-$$

și produsul ionic va fi :

$$P_{D_2O} = [D^+]\,[OD^-] = 1,95 \cdot 10^{-15} \text{ (la } 25^\circ \text{ C)}.$$

Așadar, apa grea este mai puțin disociată decît apa obișnuită, și anume pentru 25° C,

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{D_2O}} = \frac{1,27 \cdot 10^{-14}}{1,95 \cdot 10^{-15}} = 6,5.$$

După cum s-a mai spus, pentru apa pură :

$$[H^+] = [OH^-] \text{ și deci } [H^+]^2 = [OH^-]^2 = P_{H_2O},$$

adică :

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{P_{H_2O}}$$

Pentru 22°C, $P_{H_2O} = 10^{-14}$ și deci $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$. Rezultă, așadar, că un litru de apă conține 10^{-7} ioni-gram de H^+ și 10^{-7} ioni-gram de OH^-, sau că 10^7 litri conțin un echivalent-gram de H^+ și de OH^-.

Dacă într-un litru, adică în 10^6 mm³ sînt 10^{-7} ioni-gram de H^+, adică $6{,}023 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-7} = 6{,}023 \cdot 10^{16}$ ioni H^+, rezultă că în 1 mm³ sînt $6{,}023 \cdot 10^{10}$ ioni H^+, adică un număr foarte mare.

La 100°C, $\sqrt{P_{H_2O}} = 8{,}6 \cdot 10^{-7}$ și deci apa conține o concentrație $[H^+] = [OH^-]$ de 8,6 ori mai mare decît la 22°C și de $\frac{8{,}6}{0{,}36} = 23{,}89$ ori mai mare decît la 0°C. Așadar, apa prezintă o creștere puternică a disociației cu creșterea temperaturii.

Produs ionic se numește în general produsul dintre concentrațiile ionilor dintr-o soluție a aceluiași electrolit și se notează cu P.

Astfel pentru $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$, $P_{HA} = [A^-][H^+]$. În cazul soluțiilor saturate ale precipitatelor, se numește produs de solubilitate și se notează cu S sau cu L; astfel pentru:

$$AgCl = Ag^+ + Cl^-, \quad S_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-].$$

b. Acizi, baze, neutralizare, săruri

În cele ce urmează se vor lua în considerare numai dizolvanții asemănători cu apa (amfiprotolitici) și, deci, în funcție de proprietățile acestor dizolvanți se vor caracteriza și proprietățile acizilor, bazelor și sărurilor.

Într-un dizolvant ionolitic, se numește *acid* orice substanță care prin dizolvare se disociază, într-un grad mai mare sau mai mic, în ioni și al cărei ion pozitiv este identic cu ionul rezultat din disociația dizolvantului, sau, într-un caz cu totul general, orice substanță care dizolvată se poate combina cu ionul negativ pe care-l disociază dizolvantul sau care provine din disocierea unei baze.

Deci, în apă, toate substanțele care prin disociație pun în libertate ioni de hidrogen vor fi acizi:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-.$$

De asemenea, în apă se consideră acizi toți cationii care pot primi ioni de hidroxil:

$$B^+ + OH^- \rightleftharpoons BOH.$$

În alcool și în acizi anhidri (formic, acetic), toate substanțele care prin dizolvare se disociază punînd în libertate ioni de hidrogen vor fi acizi. În amoniac lichid, în care există ionii NH_4^+ și NH_2^-, toate sărurile de amoniu vor fi acizi.

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea, substanțele care în apă sînt acizi, vor fi acizi și în amoniac, deoarece reacționează conform ecuației:

$$NH_3 + HA \rightleftharpoons NH_4^+ + A^-,$$

deci prin disociere pun în libertate ionul NH_4^+ pe care-l pune în libertate și amoniacul datorită amfiprotolizei:

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-.$$

În triclorură de antimoniu, $SbBr_3$ va fi un acid, deoarece se disociază în ioni Sb^{3+} ca și dizolvantul.

În SO_2 lichid, în care se găsesc ioni SO^{2+} și SO_3^{2-}, vor fi acizi $SOCl_2$ (clorura de tionil), $SOBr_2$ (bromura de tionil), C_6H_5NSO (tionil-anilina) etc., deoarece o dată cu dizolvarea lor în acest dizolvant se disociază în ioni SO^{2+}.

În apă sînt acizi tari: $HClO_4$, HCl, HBr, HJ, HNO_3, H_2SO_4 (mai ales în treapta întîi), heteropoliacizii și acizii sulfonici. Disociația acestor acizi se poate considera ca fiind o reacție practic totală. Disociația celorlalți acizi este o reacție reversibilă, cu echilibrul mai mult sau mai puțin deplasat spre dreapta

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+.$$

Acizii polivalenți disociază în trepte. Disocierea acidului fosforic se poate reprezenta astfel:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-;\ K_1 = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-};\ K_2 = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-};\ K_3 = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]} = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$$

În mod cu totul general, disocierea în trepte a unui acid polivalent H_nA se poate reprezenta în modul următor:

$$AH_n \rightleftharpoons AH_{n-1}^- + H^+;\ K_1 = \frac{[AH_{n-1}^-][H^+]}{[AH_n]}$$

$$AH_{n-1}^- \rightleftharpoons AH_{n-2}^{2-} + H^+;\ K_2 = \frac{[AH_{n-2}^{2-}][H^+]}{[AH_{n-1}^-]}$$

$$\vdots$$

$$AH^{(n-1)-} \rightleftharpoons A^{n-} + H^+;\ K_n = \frac{[A^{n-}][H^+]}{[AH^{(n-1)-}]}.$$

Întotdeauna $K_1 > K_2 > \ldots > K_n$. Excepţie fac heteropoliacizii (R. Ripan, C. Liteanu), care au o disociaţie totală pentru toţi ionii de hidrogen corespunzători acidului de bază $H_{8-m}[R^nO_4]$.

De asemenea, fac excepţie şi alţi acizi complecşi, ca acidul ferocianhidric pentru doi ioni de hidrogen etc., precum şi acizii trimetafosfinic, tetrametafosforic şi alţi acizi polimeri.

Într-un dizolvant ionolitic se numeşte *bază* orice substanţă care prin dizolvare se disociază în ioni, într-un grad mai mare sau mai mic, şi al cărei ion negativ este identic cu ionul negativ rezultat prin disociaţia dizolvantului, sau într-un caz cu totul general, oricare substanţă care dizolvată se poate combina cu ionul pozitiv pe care-l disociază dizolvantul, sau care provine din disociaţia unui acid.

În apă deci, toate substanţele care se disociază în ioni de hidroxil vor fi baze :

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-.$$

De asemenea, în apă vor fi baze toţi anionii care pot primi ioni de hidrogen :

$$A^- + H^+ \rightleftharpoons HA^-.$$

În alcool etilic anhidru sînt baze alcoolaţii (KOC_2H_5, $NaOC_2H_5$), precum şi toţi anionii care se pot uni cu ionul H^+.

În acizi anhidri (formic, acetic), amoniacul şi toate aminele, respectiv toate substanţele care rezultă de la amoniac şi au în apă caracter bazic, vor fi de asemenea baze, deoarece :

$$CH_3COOH_2^+ + RNH_2 \rightleftharpoons CH_3COOH + RNH_3^+,$$

sau

$$H^+ + RNH_2 \rightleftharpoons RNH_3^+,$$

sau dacă se consideră solvatarea substanţei :

$$CH_3COOH + RNH_2 \rightleftharpoons CH_3COONH_3 - R$$

şi mai departe

$$CH_3COONH_3 - R \rightleftharpoons R - NH_3^+ + CH_3COO^-$$

şi

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH,$$

sau

$$CH_3COO^- + CH_3COOH_2^+ \rightleftharpoons 2CH_3COOH.$$

În amoniac lichid, amidurile alcaline KNH_2, $NaNH_2$ etc. vor fi deci baze.

În triclorura de antimoniu, toate clorurile vor fi baze.

În bioxidul de sulf lichid, toți sulfiții, precum și substanțele de tipul R_2SO_3(R = radical organic), vor fi baze. De asemenea, baze vor fi și toate substanțele de tipul $R_2S_2O_5$, unde R = Me^+, NH_4^+ sau un radical organic, deoarece ionul $S_2O_5^{2-}$ se poate uni cu ionul pozitiv SO^{2+} pe care-l disociază dizolvantul sau un acid (în SO_2 lichid) și va trece deci în SO_2($SO^{2+} + S_2O_5^{2-} = 3SO_2$).

De fapt aceasta este o neutralizare (v. mai jos).

În apă, baze tari sînt hidroxizii metalelor alcaline, hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase în treapta întîi și bazele de tetraalchilamoniu, de tipul $[R_4N]OH$.

Disociația celorlalte baze este o reacție reversibilă cu echilibrul mai mult sau mai puțin deplasat spre dreapta :

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-.$$

Bazele polivalente disociază în trepte :

$$B(OH)_n \rightleftharpoons B(OH)_{n-1}^+ + OH^- ; \qquad K_1 = \frac{[B(OH)_{n-1}^+][OH^-]}{[B(OH)_n]}$$

$$B(OH)_{n-1}^+ \rightleftharpoons B(OH)_{n-2}^{2+} + OH^- ; \qquad K_2 = \frac{[B(OH)_{n-2}^{2+}][OH^-]}{[B(OH)_{n-1}^+]}$$

$$BOH^{(n-1)+} \rightleftharpoons B^{n+} + OH^- ; \qquad K_n = \frac{[B^{n+}][OH^-]}{[B(OH)^{(n-1)+}]}.$$

Întotdeauna $K_1 > K_2 > \ldots > K_n$.

Excepție fac hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase, care în prima treaptă sînt total disociați :

$$Me(OH)_2 = MeOH^+ + OH^-$$
$$MeOH^+ \rightleftharpoons Me^{2+} + OH^-$$
$$Me^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}.$$

În soluție apoasă și în condiții obișnuite de concentrație, bazele polivalente sînt disociate parțial, numai în prima treaptă, cu excepția hidroxizilor metalelor alcalino-pămîntoase.

Neutralizarea este reacția dintre un acid și o bază, și are loc cu formarea de molecule ale dizolvantului.

În apă deci :

$$HX + BOH = BX + H_2O.$$

În alcool etilic :

$$HX + NaOC_2H_5 = NaX + C_2H_5OH.$$

Scanned with OKEN Scanner

În amoniac lichid :

$$NH_4Br + KNH_2 = KBr + 2\,NH_3.$$

În $SbCl_3$:

$$SbBr_3 + 3KCl = 3KBr + SbCl_3.$$

În SO_2 lichid :

$$SOCl_2 + K_2SO_3 = 2KCl + 2SO_2 \text{ sau}$$
$$SOCl_2 + [(CH_3)_4N]_2S_2O_5 = 2\,[(CH_3)_4N]Cl + 3SO_2.$$

Trebuie să se menţioneze că asemenea neutralizări în dizolvanţi neapoşi au fost urmărite conductometric şi fenomenul este întru totul asemănător unei combinări în soluţie apoasă a unui acid HA cu o bază BOH. De exemplu, în bioxid de sulf lichid s-a studiat conductometric neutralizarea :

$$SOCl_2 + [(CH_3)_4N]_2S_2O_5 = 2\,[(CH_3)_4N]Cl + 3SO_2.$$

Variaţia conductibilităţii electrice arată neutralizarea unui acid slab $SOCl_2$ cu o bază $[(CH_3)_4N]_2S_2O_5$, o dată cu formarea unei sări care în SO_2 lichid este un electrolit de tărie mijlocie.

Săruri. O sare este orice substanţă care prin dizolvare într-un dizolvant ionolitic disociază în ioni pozitivi şi negativi, dintre care nici unul nu va fi identic cu al dizolvantului. Dintr-un punct de vedere ceva mai limitat, o sare se poate defini ca o substanţă care rezultă dintr-o reacţie de neutralizare. Din acest punct de vedere deci, toate combinaţiile care rezultă în reacţiile de neutralizare arătate mai sus sînt săruri.

În soluţie apoasă, cele mai multe săruri neutre sînt electroliţi tari, deci practic total disociate. Excepţie fac halogenurile şi pseudohalogenurile mercurice (afară de fluorură), precum şi halogenurile de cadmiu, de staniu şi de stibiu. De asemenea, $Fe(SCN)_3$, FeF_3 şi altele.

e. Exponent de hidrogen, *p*H

Pentru a exprima mai uşor concentraţia în ioni de hidrogen, şi mai ales variaţiile acestei concentraţii, s-a introdus noţiunea de exponent de hidrogen notat cu *p*H şi definită astfel : exponentul de hidrogen sau *p*H-ul este logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentraţiei ionilor de hidrogen :

$$pH = -\lg [H^+].$$

Mai tîrziu, o dată cu dezvoltarea teoriei soluţiilor bazată pe considerarea interacţiunilor ionice, s-a dat pentru *p*H şi definiţia :

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg ([H^+] \cdot f_{H^+}) = -\lg [H^+] - \lg f_{H^+}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece coeficientul de activitate al unui anumit ion, în cazul de față al ionului de hidrogen, se poate calcula exact numai dacă se cunosc potențialele de difuziune în pila de concentrație folosită pentru determinarea pH-ului, ceea ce constituie o problemă dificilă, se folosește coeficientul mijlociu de activitate $f_{\pm}$ al electrolitului respectiv care se poate calcula și determina experimental mai ușor. Astfel, pentru pH este valabilă relația :

$$p\mathrm{H} = -\lg([\mathrm{H}^+]\cdot f_{\pm}).$$

Această din urmă definiție, care ia în considerare activitatea ionilor de hidrogen și nu concentrația, pleacă mai ales de la faptul că adeseori pH-ul se determină potențiometric cu ajutorul pilei

$$\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2}\,|\ \text{soluția de cercetat}\ \Big|\ \begin{matrix}\mathrm{KCl}\\ \text{sol. sat.}\end{matrix}\ \Big|\ \text{electrodul de referință}$$

pentru care potențialul este dat de următoarea relație :

$$E = E_0 - \frac{RT}{F}\ln a_{\mathrm{H}^+} + \sum E' \text{ și mai departe :}$$

$$E = E_0 + \frac{2{,}303\cdot RT}{F}p\mathrm{H} + \sum E'$$

în care $\Sigma E'$ sînt potențialele de difuziune.

Și în acest caz se ivește această dificultate mare pentru determinarea potențialului, și deoarece cu ajutorul altor metode, și anume a celor optice, se măsoară direct concentrația în ioni de hidrogen, este mai potrivit dacă se menține prima definiție a pH-ului ($p\mathrm{H} = -\lg[\mathrm{H}^+]$), care este cea mai simplă și mai puțin arbitrară.

Așadar dacă :

$$[\mathrm{H}^+] = 10^{-3} \qquad p\mathrm{H} = 3$$
$$[\mathrm{H}^+] = 2\cdot 10^{-3} \qquad p\mathrm{H} = 3 - \lg 2 = 2{,}70$$
$$[\mathrm{H}^+] = 8\cdot 10^{-10} \qquad p\mathrm{H} = 10 - \lg 8 = 9{,}10$$

și în general dacă :

$$[\mathrm{H}^+] = a\cdot 10^{n} \qquad p\mathrm{H} = -n - \lg a.$$

Cunoscînd pH-ul se poate calcula $[\mathrm{H}^+]$; astfel dacă :

$$p\mathrm{H} = 2{,}00\,; \quad [\mathrm{H}^+] = 10^{-2}$$
$$p\mathrm{H} = 9{,}26\,; \quad [\mathrm{H}^+] = 10^{-9{,}26} = 10^{-(10-0{,}74)} = 10^{0{,}74}\cdot 10^{-10} = 5{,}5\cdot 10^{-10}.$$

Sau dacă :

$$pH = 9{,}26 = 10 - 0{,}74,$$

$$[H^+] = \text{antilg } (0{,}74 - 10) =$$

$$= \text{antilg } 0{,}74 \cdot \text{antilg } (-10) = 5{,}5 \cdot 10^{-10}.$$

În general dacă :

$$pH = a, b\,; \quad [H]^+ = \text{antilg } (1 - 0, b) \cdot 10^{-(a+1)}.$$

Dacă se ia în considerare activitatea ionului de hidrogen, atunci exponentul de hidrogen astfel calculat se notează cu p_aH și deci :

$$p_aH = -\lg a_{H^+} = -\lg ([H^+] \cdot f_{H^+})$$

rezultă deci că :

$$p_aH = pH - \lg f_{H^+}.$$

1. Exponentul de hidroxil pOH se definește în mod asemănător cu exponentul de hidrogen și deci :

$$pOH = -\lg [OH^-].$$

Deoarece în soluții apoase totdeauna :

$$[H^+][OH^-] = P_{H_2O}$$

rezultă că :

$$pH + pOH = -\lg P_{H_2O}.$$

Valorile pe care le poate avea pH-ul unei soluții depind numai de concentrația, respectiv de activitatea ionilor de hidrogen sau de hidroxil din acea soluție. Se cunosc și soluții cu valori negative pentru pH. Astfel dacă într-o soluție $[H^+] = 10$, $pH = -1$; sau dacă $[OH^-] = 10$, $pOH = -1$ și deoarece la 22°C, $P_{H_2O} = 10^{-14}$, rezultă că $pH = 14 - pOH = 15$.

Exponent ionic se numește în general logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentrației unui anumit ion ; astfel :

$$pAg = -\lg [Ag^+]\,; \quad pCu = -\lg [Cu^{2+}]$$

etc...

2. Soluții acide, bazice și neutre. Dacă într-o soluție oarecare $[H^+] > [OH^-]$, se spune că soluția are o reacție acidă. În acest caz reiese că $[H^+] > \sqrt{P_{H_2O}}$ și deci : $pH < -\lg \sqrt{P_{H_2O}}$.

Dacă $[H^+] < [OH^-]$ se spune că soluția are o reacție alcalină sau bazică. În acest caz $[H^+] < \sqrt{P_{H_2O}}$ și deci $pH > -\lg \sqrt{P_{H_2O}}$.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă într-o soluție $[H^+] = [OH^-]$, soluția va fi neutră, și în acest caz deoarece

$$[H^+] \cdot [OH^-] = P_{H_2O}$$

reiese că :

$$[H^+]^2 = [OH^-]^2 = P_{H_2O}$$

și

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{P_{H_2O}}.$$

Așadar, pentru o soluție neutră :

$$pH = -\lg \sqrt{P_{H_2O}}.$$

Pentru 22°C, $P_{H_2O} = 10^{-14}$ și deci pentru această temperatură : $pH_{neutru} = 7{,}00$.

Pentru 22°C, soluția va fi acidă dacă $pH < 7{,}00$ și va fi bazică dacă $pH > 7{,}00$.

În tabela 13 se dau valorile pH-ului de neutralitate pentru diferite temperaturi. În figura 14 se reprezintă grafic această dependență dintre pH-ul de neutralitate și temperatură.

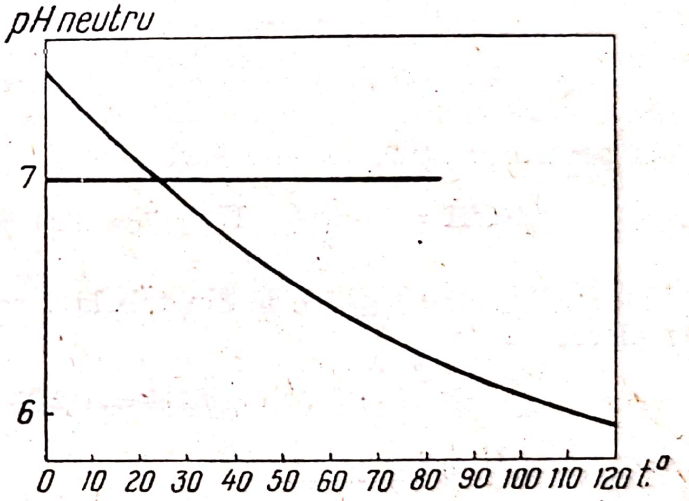


Fig. 14. Variația pH-ului de neutralitate în funcție de temperatură.

Deoarece pentru apa grea la 25°C, $P_{D_2O} = 1{,}95 \cdot 10^{-15}$, rezultă că în soluțiile de apă grea exponentul de deuteriu neutru va fi :

$$pD_{neutru} = -\lg \sqrt{P_{D_2O}} =$$

$$= -\lg \sqrt{1{,}95 \cdot 10^{-15}} = 7{,}35 \text{ (la 25 °C)}$$

Tabela 13

Valorile pH-ului de neutralitate pentru diferite temperaturi

t °C	pH neutru	t °C	pH neutru	t °C	pH neutru	t °C	pH neutru
0°	7,44	21°	7,02	30°	6,86	39°	6,72
5°	7,34	22°	7,00	31°	6,85	40°	6,70
10°	7,23	23°	6,98	32°	6,83	50°	6,60
15°	7,12	24°	6,96	33°	6,82	60°	6,45
16°	7,10	25°	6,95	34°	6,80	70°	6,34
17°	7,08	26°	6,93	35°	6,79	80°	6,24
18°	7,07	27°	6,92	36°	6,77	90°	6,14
19°	7,05	28°	6,90	37°	6,75	100°	6,07
20°	7,03	29°	6,88	38°	6,74	120°	5,95

d. Calculul concentrației ionilor de hidrogen în soluțiile de acizi și baze

1. Soluții de acizi tari și baze tari. În soluțiile acizilor și bazelor tari, adică total disociate, concentrația de ioni de hidrogen va fi egală cu concentrația echivalentă a acidului sau a bazei. În acest caz

$$[H^+] = [HX] \text{ și } [OH^-] = [BOH]$$

și deci pentru soluțiile acizilor tari;

$$p_aH = -\lg (f_{H^+}[H^+]).$$

Valoarea pentru f_{H^+} se ia din tabela 7 sau se calculează cu ajutorul formulei:

$$-\lg f_+ = 0{,}505 \cdot \frac{\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}},$$

iar pentru soluțiile bazelor tari:

$$p_aOH = -\lg ([OH^-] \cdot f_{OH^-}) \text{ și } p_aH = -\lg P_{H_2O} - p_aOH.$$

Valoarea pentru f_{OH^-} se ia din tabela 7 sau se calculează cu ajutorul formulei:

$$-\lg f_{OH^-} = 0{,}505 \frac{\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}}.$$

Pentru o soluție de HCl, cu $[HCl] = 10^{-2}$,

$$[H^+] = 10^{-2} \text{ și } pH = 2{,}00;$$

în această soluție:

$$J = 0{,}01,\ f_+ = 0{,}900,\ \text{deci } a_{H^+} = 9 \cdot 10^{-3},$$

$$\text{și } p_aH = 2{,}05.$$

Pentru o soluție de HCl în care $[HCl] = 5 \cdot 10^{-4}$,

$$[H^+] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ și } pH = 3{,}30;$$

în această soluție:

$$J = 5 \cdot 10^{-4} \text{ și } f_{H^+} = 0{,}975, \text{ deci}$$

$$a_{H^+} = 4{,}88 \cdot 10^{-4} \text{ și } p_aH = 3{,}31.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru o soluție de NaOH, în care $[NaOH] = 10^{-2}$,

$$[OH^-] = 10^{-2} \text{ și}$$

$$pOH = 2, \text{ iar } pH = 14 - 2 = 12{,}00 \text{ (la } 22°C);$$

în această soluție $J = 0{,}01$, $f_{OH^-} = 0{,}900$, deci $a_{OH^-} = 9 \cdot 10^{-3}$ și

$$p_aOH = 2{,}05, \text{ iar } p_aH = 14{,}00 - 2{,}05 = 11{,}95.$$

Pentru o soluție de NaOH în care $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-4}$,

$$[OH^-] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ și } pOH = 3{,}30, \text{ iar } pH = 14 - 3{,}30 = 10{,}70;$$

în această soluție $J = 5 \cdot 10^{-4}$ și $f_{OH^-} = 0{,}975$, deci $a_{OH^-} = 4{,}88 \cdot 10^{-4}$ și $p_aOH = 3{,}31$, iar $p_aH = 14 - 3{,}31 = 10{,}69$.

Rezultă deci că, pentru soluții în care $[H^+] < 10^{-3}$ și $[OH^-] < 10^{-3}$, pH-ul este practic egal cu p_aH-ul.

2. Soluții de acizi slabi și baze slabe. În soluțiile acizilor slabi, adică parțial disociați, concentrația în ioni de hidrogen se calculează plecînd de la constanta clasică de disociație, K_a

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$$

și

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}.$$

Notînd cu c concentrația molară inițială a acidului, rezultă

$[AH] = c - [H^+]$, și cum $[A^-] = [H^+]$, se poate scrie:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]}$$

de unde: $[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a \cdot c = 0$

sau

$$[H^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a \cdot c}.$$

Semnul se alege astfel ca soluția să aibă o semnificație reală.

Pentru acizi mai puțin disociați, se poate neglija termenul $\frac{K_a^2}{4}$, iar pentru cei foarte slabi ($K_a < 10^{-5}$), se neglijează și termenul $-\frac{K_a}{2}$, deci:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c}.$$

Astfel într-o soluție de acid acetic, $K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$, pentru care $c = 10^{-1}$, $[H^+] = \sqrt{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1{,}32 \cdot 10^{-3}$ și pH $= 2{,}88$. Pentru $[H^+] = 0{,}00132$ și $[CH_3COO^-] = 0{,}00132$ și deci $J = 0{,}00132$, astfel încît: $f_{H^+} = 0{,}961$, $a_{H^+} = 1{,}27 \cdot 10^{-3}$ și p_aH $= 2{,}90$.

Pentru bazele slabe, în mod cu totul identic, se obține:

$$[OH^-] = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\frac{K_b^2}{4} + K_b \cdot c},$$

sau neglijînd termenii $\frac{K_b^2}{4}$ și $-\frac{K_b}{2}$, se obține:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c}.$$

Astfel pentru o soluție de NH_3, $K_b = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$, pentru care

$$c = 10^{-1}, \quad [OH^-] = \sqrt{1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1{,}34 \cdot 10^{-3}$$

și

$$p\text{OH} = 2{,}87 \text{ și } p\text{H} = 14 - 2{,}87 = 11{,}13.$$

Pentru $[OH^-] = 0{,}00134$ și $[NH_4^+] = 0{,}00134$ și deci $J = 0{,}00134$, astfel încît $f_{OH^-} = 0{,}961$, iar $a_{OH^-} = 1{,}29 \cdot 10^{-3}$ și p_aOH $= 2{,}89$, și p_aH $= 14 - 2{,}89 = 11{,}11$.

Rezultă așadar că în soluțiile acizilor și bazelor slabe, pH-ul este practic egal cu p_aH-ul.

3. Soluții de acizi și baze polivalente. Deoarece în condiții obișnuite de concentrație, acizii și bazele polivalente se disociază practic numai în prima treaptă, pentru calculul pH-ului în aceste soluții se va lua în considerație numai prima treaptă de disociație K_{a_1}, respectiv K_{b_1}, astfel încît:

$$[H^+] = -\frac{K_{a_1}}{2} + \sqrt{\frac{K_{a_1}^2}{4} + K_{a_1} \cdot c} \text{ sau } [H^+] = \sqrt{K_{a_1} c}$$

și

$$[OH^-] = -\frac{K_{b_1}}{2} + \sqrt{\frac{K_{b_1}^2}{4} + K_{b_1} \cdot c} \text{ sau } [OH^-] = \sqrt{K_{b_1} \cdot c}.$$

Astfel, în apa distilată care conține CO_2 în proporție de aproximativ $0{,}3‰$, ceea ce corespunde unei concentrații molare, în H_2CO_3, de $1{,}36 \cdot 10^{-5}$, întrucît $K_1 = 3{,}72 \cdot 10^{-7}$, rezultă că:

$$[H^+] = \sqrt{3{,}72 \cdot 10^{-7} \cdot 1{,}36 \cdot 10^{-5}} = 2{,}25 \cdot 10^{-6} \text{ și } p\text{H} = 5{,}65.$$

Scanned with OKEN Scanner

e. Calculul concentrației ionilor de hidrogen în soluțiile de săruri. Hidroliza

Dacă prin dizolvarea în apă a unei sări rezultă un anion al unui acid parțial disociat, atunci are loc următoarea reacție cu ionul de hidrogen rezultat din disociația apei:

$$A^- + H^+ + OH^- \rightleftharpoons HA + OH^-.$$

Dacă însă cationul sării este al unei baze parțial disociate, atunci are loc următoarea reacție cu ionul de hidroxil rezultat din disociația apei:

$$B^+ + H^+ + OH^- \rightleftharpoons BOH + H^+.$$

Dacă ambii ioni ai sării provin de la un acid, respectiv de la o bază slabă, atunci are loc următoarea reacție cu ionii apei:

$$A^- + B^+ + H^+ + OH^- \rightleftharpoons HA + BOH.$$

Se numește *hidroliză* reacția dintre ionii unei sări și ionii apei și în mod schematic se poate scrie această reacție în modul următor:

$$BA + H_2O \rightleftharpoons HA + BOH.$$

Hidroliza este deci o reacție reversibilă cu echilibrul mai mult sau mai puțin deplasat spre dreapta, în funcție de gradul de disociere și de solubilitate sau de volatilitatea compușilor care rezultă. Cu cît produșii de hidroliză sînt mai puțin disociați, mai volatili sau mai greu solubili, cu atît hidroliza va fi mai puternică, respectiv gradul de hidroliză va fi mai mare. *Ori de cîte ori există o diferență între gradul de disociație al acidului* HA *și al bazei* BOH, *care pot rezulta de pe urma reacției de hidroliză, va avea loc o variație a concentrației ionilor de hidrogen sau de hidroxil, respectiv o variație a* p*H-ului.*

Oricare ar fi variația concentrației ionilor de hidrogen sau de hidroxil, echilibrul de disociație al apei

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

se va modifica în așa măsură, încît totdeauna

$$[H^+] \cdot [OH^-] = P_{H_2O}.$$

Din punct de vedere al hidrolizei, toate sărurile se pot împărți în două categorii: săruri fără hidroliză și săruri cu hidroliză.

Săruri fără hidroliză sînt acelea care rezultă din neutralizarea unui acid tare cu o bază tare. Chiar dacă în primul moment ar avea loc hidroliza, ulterior acidul tare şi baza tare vor fi total disociaţi şi deci nu are loc nici o variaţie în concentraţia ionilor rezultaţi din disccierea sării, deci nici o variaţie a *p*H-ului.

Săruri cu hidroliză sînt acelea care rezultă cel puţin dintr-un acid sau o bază parţial disociată şi se pot împărţi în trei clase.

1. Săruri ale acizilor slabi cu baze tari. Hidroliza unei sări din această categorie se poate reprezenta în modul următor:

$$\begin{array}{ccccc} NaA & + H_2O & \rightleftharpoons & HA & + NaOH \\ \downarrow\uparrow & & & \downarrow\uparrow & \| \\ H^+ + A^- & & & H^+ + A^- & Na^+ + OH^- \end{array}$$

şi deci $[H^+] < [OH^-]$, respectiv soluţia va avea o reacţie alcalină.

Pentru reacţia de hidroliză se poate scrie:

$$K_h = \frac{[HA]\,[NaOH]}{[NaH]} = \text{constanta de hidroliză.}$$

Deoarece $NaOH = Na^+ + OH^-$, se va putea scrie:

$$K_h = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[NaA]} = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]}$$

considerînd că sarea NaA este total disociată.

Deoarece acidul HA este parţial disociat:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+,\ K_a = \frac{[A^-]\,[H^+]}{[HA]} \text{ şi } [HA] = \frac{[A^-]\,[H^+]}{K_a},$$

şi întrucît $[OH^-] = \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}$, se obţine:

$$K_h = \frac{[A^-]\,[H^+] \cdot P_{H_2O}}{[A^-]\,[H^+] \cdot K_a}, \text{ astfel încît } K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_a}.$$

Pentru că în urma hidrolizei $[HA] = [NaOH] = [OH^-]$ şi considerînd că $[NaA]$ existentă la stabilirea echilibrului nu este sensibil deosebită de concentraţia iniţială a sării, deci $[NaA] = c$, atunci pentru constanta de hidroliză se va putea scrie:

$$K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{c} \text{ de unde: } [OH^-]^2 = \frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_a},$$

și întrucît

$$[OH^-] = \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}, \text{ rezultă : } \frac{P^2_{H_2O}}{[H^+]^2} = \frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_a}$$

de unde :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{c}} .$$

Pentru a calcula a_{H^+}, se pleacă de la formula :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{c}}$$

Deoarece $P_{H_2O} = \frac{P'_{H_2O}}{f_+ f_-}$ (p. 67) și $K_a = \frac{K'_a}{f_+ f_-}$ (p. 63), după înlocuire :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P'_{H_2O} \cdot K'_a}{f^2_+ \cdot f^2_- \cdot c}} = \frac{1}{f_+ f_-} \sqrt{\frac{P'_{H_2O} \cdot K'_a}{c}}$$

Așadar $a_{H^+} = f_+ [H^+] = \frac{1}{f_-} \sqrt{\frac{P'_{H_2O} \cdot K'_a}{c}}$

Întrebuințînd expresia generală a constantei de echilibru în funcție de gradul de disociație (p. 65), gradul de hidroliză α se obține din expresia constantei de hidroliză în funcție de α

$$K_h = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{P_{H_2O}}{K_a} .$$

Dacă :

$$1 - \alpha \approx 1$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a c}}$$

sau în procente $\beta = 100\alpha = 100 \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a c}}$.

Dacă nu se poate pune $1 - \alpha \approx 1$, rezultă

$$\alpha = - \frac{P_{H_2O}}{2c \cdot K_2} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4c^2 K^2_a} + \frac{P_{H_2O}}{c \cdot K_a}} .$$

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, într-o soluție de CH_3COONa în care $c = 10^{-1}$ m

$$K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}, \text{ la } 22°C.$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}75 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 1{,}32 \cdot 10^{-9},$$

adică $pH = 8{,}88$ și $pOH = 5{,}12$; deoarece în acest caz $J = 0{,}1$

$$f_{H^+} = 0{,}76 \text{ și } a_{H^+} = 0{,}76 \cdot 1{,}32 \cdot 10^{-9} = 10^{-9}$$

și

$$p_aH = 9{,}00.$$

Gradul de hidroliză va fi :

$$\alpha = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}} = 7{,}55 \cdot 10^{-5}$$

și

$$\beta = 7{,}55 \cdot 10^{-3}\ \% = 0{,}00755\ \%.$$

Pentru 100°C, $P_{H_2O} = 7{,}4 \cdot 10^{-13}$ și

$$[H^+] = \sqrt{\frac{7{,}4^{-13} \cdot 1{,}75 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 1{,}14 \cdot 10^{-8},$$

adică :

$$pH = 7{,}96 \text{ și } a_{H^+} = 0{,}76 \cdot 1{,}14 \cdot 10^{-8} = 8{,}66 \cdot 10^{-9}$$

și $p_aH = 8{,}06$, iar :

$$pOH = 4{,}17, \quad \alpha = \sqrt{\frac{7{,}4 \cdot 10^{-13}}{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}} = 6{,}50 \cdot 10^{-4}$$

și

$$\beta = 6{,}50 \cdot 10^{-2}\ \% = 0{,}065\ \%.$$

Pentru $c = 10^{-2}$ m, la 22°C, $[H^+] = 4{,}18 \cdot 10^{-9}$, $pH = 8{,}38$ $a_{H^+} = 3{,}76 \cdot 10^{-9}$, $p_aH = 8{,}42$, $\beta = 2{,}39 \cdot 10^{-2}\ \% = 0{,}0239\ \%$.

Rezultă deci, că, o dată cu scăderea concentrației sării, pH-ul soluției scade, o dată cu creșterea gradului de hidroliză, așa cum de altfel era prevăzut avînd în vedere că reacția de hidroliză este reversibilă.

Se vede că o dată cu creșterea temperaturii, hidroliza a crescut aproape de nouă ori

$$\left(\frac{\beta_{100°}}{\beta_{22°}} = \frac{6{,}5 \cdot 10^{-2}}{7{,}55 \cdot 10^{-3}} = 8{,}6\right),$$

Scanned with OKEN Scanner

așa cum era și de așteptat, dar pH-ul soluției a scăzut, deoarece deși o dată cu creșterea temperaturii de la 22 °C la 100 °C, $[OH^-]$ a crescut de $\frac{10^{-4,17}}{10^{-5,12}} = 8,91$ ori, produsul ionic al apei a crescut de $\frac{10^{-12,13}}{10^{-14}} = 74,13$ ori, deci în proporție cu mult mai mare. Cu alte cuvinte pOH-ul a scăzut numai cu 0,95 (5,12—4,17 = 0,95), iar lg P_{H_2O} a scăzut cu 1,87 (14,00—12,13 = 1,87).

Deoarece în general constanta de disociație a acizilor crește puțin cu temperatura, variația hidrolizei se va datori aproape numai creșterii disociației apei.

În concluzie, trebuie remarcat că prin ridicarea temperaturii soluțiilor sărurilor cu hidroliză alcalină, pH-ul acestora scade, deși concentrația ionilor de OH^- *crește.*

Modificarea hidrolizei în prezența unei baze tari. Dacă în soluția unei sări cu hidroliză alcalină se adaugă o bază tare, atunci echilibrul va fi deplasat spre stînga și notînd cu $x = [HA]$ care rezultă din reacție, precum și cu b concentrația de NaOH sau KOH adăugată, deci $[OH^-] = x + b$, se va putea scrie:

$$K_h = \frac{x(x+b)}{c} = \frac{P_{H_2O}}{K_a},$$

de unde:

$$x = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + c\frac{P_{H_2O}}{K_a}}$$

$$p\text{OH} = -\lg(x + b) \text{ și } p\text{H} = -\lg P_{H_2O} - p\text{OH}.$$

Astfel dacă într-o soluție de acetat de sodiu, $c = 10^{-1}\ m$, se adaugă NaOH astfel încît $b = 10^{-4}\ m$, rezultă $x = 5,5 \cdot 10^{-7}$, deci:

$$[OH^-] = 10^{-4} + 5,5 \cdot 10^{-7} = 1,0055 \cdot 10^{-4} \text{ și } p\text{OH} = 3,998,$$

iar pH = 10,002.

Rezultă că echilibrul de hidroliză este mult dat înapoi prin prezența bazei tari, chiar în concentrație scăzută ($10^{-4}\ m$), deoarece de unde în absență de NaOH, $x = 7,56 \cdot 10^{-6}$, în prezență de NaOH pentru $c = 10^{-4}\ m$, $x = 5,5 \cdot 10^{-7}$.

Pentru sărurile puternic hidrolizate ($K_a < 10^{-10}$), nu se mai poate lua $[A^-] \approx c$. În acest caz $[A^-] = c - [OH^-]$, deci:

$$K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}.$$

Înlocuind pe $[OH^+] = \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}$, se obține:

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{2c} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4c^2} + \frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{c}}$$

Scanned with OKEN Scanner

2. Săruri ale acizilor tari cu baze slabe. Hidroliza unei sări din această categorie se poate reprezenta în modul următor:

$$BCl + H_2O \rightleftharpoons HCl + BOH$$
$$A^+ + Cl^- \quad H^+ + Cl^- \qquad B^+ + OH^- \text{ şi deci } [H^+] > [OH^-]$$

respectiv soluţia va avea o reacţie acidă.

Pentru reacţia de hidroliză se poate scrie:

$$K_h = \frac{[HCl][BOH]}{[BCl]} = \text{constanta de hidroliză.}$$

Deoarece $HCl = H^+ + Cl^-$,

$$K_h = \frac{[H][BOH]}{[BCl]} = \frac{[H^+][BOH]}{[B^+]},$$

considerînd că sarea BCl este total disociată.

Întrucît baza BOH este parţial disociată,

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \quad \text{şi} \quad [BOH] = \frac{[B^+][OH^-]}{[K_b]}$$

şi pentru că $[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{[OH^-]}$ se obţine:

$$K_h = \frac{[B^+][OH^-] \cdot P_{H_2O}}{[B^+][OH^-] \cdot K_b}, \text{ astfel încît: } K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_b}.$$

Pentru că în urma hidrolizei: $[BOH] = [HCl] = [H^+]$ şi dacă se consideră că [BCl] existentă la stabilirea echilibrului nu este sensibil deosebită de concentraţia iniţială a sării şi se notează $[BCl] = c$, atunci pentru constanta de hidroliză se va putea scrie:

$$K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{c},$$

de unde:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_b}}, \quad \text{iar} \quad a_{H^+} = f_{H^+} \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_b}}.$$

Pentru calculul gradului de hidroliză α, se foloseşte relaţia:

$$K_h = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c = \frac{P_{H_2O}}{K_b},$$

de unde dacă :

$$1 - \alpha \approx 1, \quad \alpha = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_b \cdot c}}.$$

Dacă nu se poate pune $1 - \alpha \approx 1$, rezultă :

$$\alpha = -\frac{P_{H_2O}}{2cK_b} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4c^2 \cdot K_b^2} + \frac{P_{H_2O}}{c \cdot K_b}}.$$

Astfel într-o soluție de NH_4Cl, în care $c = 10^{-1}\, m$, $K_b = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$, la 22°C :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-1}}{1{,}79 \cdot 10^{-5}}} = 7{,}47 \cdot 10^{-6} \quad \text{și} \quad pH = 5{,}13;$$

pentru că în acest caz :

$J = 0{,}1$, $f_{H^+} = 0{,}76$ și $a_{H^+} = 0{,}76 \cdot 7{,}47 \cdot 10^{-6} = 5{,}68 \cdot 10^{-6}$ și $p_aH = 5{,}25$.

Gradul de hidroliză va fi :

$$\alpha = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}} = 7{,}47 \cdot 10^{-5}$$

și

$$\beta = 7{,}47 \cdot 10^{-3}\ \% = 0{,}00747\%.$$

Pentru 100°C, $P_{H_2O} = 7{,}4 \cdot 10^{-13}$ și

$$[H^+] = \sqrt{\frac{7{,}4 \cdot 10^{-18} \cdot 10^{-1}}{1{,}79 \cdot 10^{-5}}} = 6{,}43 \cdot 10^{-5}$$

și $pH = 4{,}19$; $a_{H^+} = 0{,}76 \cdot 6{,}43 \cdot 10^{-5} = 4{,}89 \cdot 10^{-5}$ și $p_aH = 4{,}31$.

Gradul de hidroliză va fi :

$$\alpha = \sqrt{\frac{7{,}4 \cdot 10^{-13}}{1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}} = 6{,}43 \cdot 10^{-4} \quad \text{și} \quad \beta = 6{,}43 \cdot 10^{-2}\ \% = 0{,}0643\ \%.$$

Așadar hidroliza a crescut de la 22°C la 100°C, aproape de nouă ori $\left(\frac{6{,}43 \cdot 10^{-2}}{7{,}47 \cdot 10^{-3}} = 8{,}6\right)$, o dată cu scăderea pH-ului.

Deoarece în general constanta de disociație a bazelor crește numai puțin cu temperatura, variația hidrolizei se datorește mai ales creșterii disociației apei.

Pentru $c = 10^{-2}$ m, la 22°C, $[H^+] = 2{,}36 \cdot 10^{-6}$, $pH = 5{,}63$; $a_{H^+} = 2{,}12 \cdot 10^{-6}$; $p_aH = 5{,}67$; $\beta = 2{,}36 \cdot 10^{-2}\,\% = 0{,}0236\,\%$.

Aşadar, o dată cu scăderea concentraţiei, pH-ul soluţiei a crescut o dată cu creşterea gradului de hidroliză, aşa după cum era de aşteptat, avînd în vedere că reacţia este reversibilă.

În concluzie, trebuie remarcat că prin ridicarea temperaturii soluţiilor sărurilor cu hidroliză acidă, pH-ul acestora scade odată cu creşterea concentraţiei ionilor H^+.

Modificarea echilibrului de hidroliză în prezenţa unui acid tare. Dacă în soluţia unei sări cu hidroliză acidă se adaugă un acid tare, atunci gradul de hidroliză scade şi notînd $x = [BOH]$ care rezultă din reacţie, şi cu a concentraţia de acid tare adăugat, se va putea scrie :

$$K_h = \frac{x(x+a)}{c} = \frac{P_{H_2O}}{K_b}, \text{ de unde: } x = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + c\frac{P_{H_2O}}{K_b}}$$

$$[H^+] = x + a \quad \text{şi} \quad pH = -\lg(x + a).$$

Astfel dacă într-o soluţie de clorură de amoniu, $c = 10^{-1}$ m, se adaugă HCl astfel încît $a = 10^{-4}$ m, $x = 5{,}5 \cdot 10^{-7}$, deci :

$$[H^+] = 10^{-4} + 5{,}5 \cdot 10^{-7} = 1{,}0055 \cdot 10^{-5} \quad \text{şi} \quad pH = 3{,}99.$$

Rezultă că echilibrul de hidroliză este mult dat înapoi prin prezenţa acidului tare chiar în concentraţii scăzute (10^{-4} m), deoarece, de unde în absenţă de HCl, $x = 7{,}56 \cdot 10^{-6}$, în prezenţă de HCl, pentru $c = 10^{-4}$ m, $x = 5{,}5 \cdot 10^{-7}$.

Pentru sărurile puternic hidrolizate ($K_b < 10^{-10}$), nu se mai poate lua $[B^+] \approx c$. În acest caz $[B^+] = c - [H^+]$, deci :

$$K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]},$$

de unde se obţine :

$$[H^+] = -\frac{P_{H_2O}}{2K_b} + \sqrt{\frac{P_{H_2O}^2}{4K_b^2} + \frac{c \cdot P_{H_2O}}{K_b}}.$$

3. Săruri ale acizilor slabi cu baze slabe. Hidroliza unei sări din această categorie se poate reprezenta în modul următor :

$$BA + H_2O \rightleftharpoons HA + BOH$$
$$\Downarrow \qquad \Downarrow$$
$$A^- + H^+ \qquad B^+ + OH^-$$

Luînd în considerare, pe rînd, hidroliza celor doi ioni ai sării, se obțin constantele de hidroliză respective K_1 și K_2:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-, \text{ pentru care } K_1 = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]}$$

și

$$B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+, \text{ pentru care } K_2 = \frac{[BOH]\,[H^+]}{[B^+]}.$$

Pentru sărurile acizilor slabi cu baze tari:

$$K_h = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]} = \frac{P_{H_2O}}{K_a},$$

iar pentru acele ale acizilor tari cu baze slabe:

$$K_h = \frac{[BOH]\,[H^+]}{[B^+]} = \frac{P_{H_2O}}{K_b}.$$

Înmulțind K_1 cu K_2 se obține:

$$K_h' \cdot K_h'' = \frac{[HA][OH^-]\,[BOH]\,[H^+]}{[A^-]\,[B^+]} = \frac{P_{H_2O}}{K_a} \cdot \frac{P_{H_2O}}{K_b} = \frac{P^2_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}.$$

Întrucît $[H^+] \cdot [OH^-] = P_{H_2O}$ se obține:

$$\frac{[HA]\,[BOH] \cdot P_{H_2O}}{[A^-]\,[B^+]} = \frac{P^2_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}, \text{ și ,mai departe:}$$

$$K_h = \frac{[HA]\,[BOH]}{[A^-]\,[B^+]} = \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}.$$

Din reacția de hidroliză reiese că: $[HA] = [BOH]$ și considerînd pe de o parte sarea total disociată, adică $[A^-] = [B^+] = [BA]$, iar pe de altă parte că la stabilirea echilibrului $[BA]$ existentă nu este sensibil deosebită de concentrația inițială a sării, deci:

$$[BA] = c = [A^-] = [B^+],$$

după înlocuire în formula de mai sus se obține:

$$\frac{[HA]^2}{c^2} = \frac{[BOH]^2}{c^2} = \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}, \text{ și de aici}$$

$$[HA] = [BOH] = c\sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}}.$$

Din constanta de disociație a acidului HA, $K_a = \frac{[A^-]\,[H^+]}{[HA]}$ se obține:

$[H^+] = \frac{K_a}{[A^-]} \cdot [HA]$, şi înlocuind pe $[HA]$ cu valoarea din formula de mai sus şi întrucît $[A^-] = c$, rezultă

$$[H^+] = \frac{K_a}{c} \cdot c\sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}} = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{K_b}},$$

$$\text{iar : } a_{H^+} = f_+ \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{K_b}}.$$

Se observă că $[H^+]$ în aceste soluţii nu depinde de concentraţia sării ; cu toate că la stabilirea acestor ecuaţii s-au făcut anumite simplificări, ele se folosesc în mod satisfăcător în practică. Pentru cazul cînd $K_a > K_b$, $[H^+] > \sqrt{P_{H_2O}}$, deci soluţia va avea un caracter acid, iar dacă $K_a < K_b$, $[H^+] < \sqrt{P_{H_2O}}$, deci soluţia va avea un caracter alcalin.

Pentru $K_a = 10\,K_b$, $[H^+] = 10^{-6,5}$ şi $pH = 6,5$, iar
pentru $K_b = 10\,K_a$, $[H^+] = 10^{-7,5}$ şi $pH = 7,5$.

Pentru calculul gradului de hidroliză în reacţia de hidroliză reprezentată şi sub forma :

$$A^- + B^+ + H_2O \rightleftharpoons HA + BOH,$$

se întrebuinţează formula :

$$K_h = \frac{[HA]\,[BOH]}{[A^-]\,[B^+]} = \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}.$$

Întrucît $[HA] = \alpha \cdot c = [BOH]$ şi în consecinţă $[A^-] = [B^+] = c\,(1 - \alpha)$, după înlocuire se obţine :

$$\frac{\alpha^2 \cdot c^2}{(1-\alpha)^2 \cdot c^2} = \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}, \text{ deci } \frac{\alpha}{1-\alpha} = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}}.$$

Neglijînd pe α faţă de 1, pentru cazul unei hidrolize relativ slabe :

$$\alpha = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}}.$$

Dacă nu se poate neglija valoarea lui α faţă de unitate, rezultă

$$\alpha = \frac{\sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}}}{1 + \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Astfel într-o soluție de CH_3COONH_4 ($K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$, $K_b = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$), în care $c = 10^{-1}$ m, la 22°C

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}75 \cdot 10^{-5}}{1{,}79 \cdot 10^{-5}}} = 10^{-7} \quad \text{și} \quad pH = 7.$$

În aceste condiții $J = 0{,}1$ și $f_+ = 0{,}76$, iar $a_{H^+} = 7{,}6 \cdot 10^{-8}$, iar $p_aH = 7{,}12$.

Gradul de hidroliză va fi : $\alpha = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}79 \cdot 10^{-5}}} = 5{,}65 \cdot 10^{-3}$, iar

$$\beta = 5{,}65 \cdot 10^{-1}\ \% = 0{,}565\ \%.$$

Folosind formula corectă :

$$\alpha = \frac{5{,}65 \cdot 10^{-3}}{1 + 5{,}65 \cdot 10^{-3}} = 5{,}62 \cdot 10^{-3}, \text{ iar}$$

$\beta = 5{,}62 \cdot 10^{-1}\ \% = 0{,}562\ \%$, deci practic aceeași valoare.

Dacă $K_a = 10^{-7}$ și $K_b = 10^{-7}$, $\alpha = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-14}}} = 1$ și $\beta = 100\%$.

Rezultă deci că nu se poate lua $\alpha \approx 1$ și folosind formula corectă, rezultă :

$$\alpha = \frac{1}{1 + 1} = 0{,}5 \quad \text{și} \quad \beta = 50\%.$$

Pentru 100°C, $P_{H_2O} = 7{,}4 \cdot 10^{-13}$, deci $[H^+] = \sqrt{\frac{7{,}4 \cdot 10^{-13} \cdot 1{,}75 \cdot 10^{-5}}{1{,}79 \cdot 10^{-5}}} =$ $= 8{,}60 \cdot 10^{-7}$ și $pH = 6{,}07$; $a_{H^+} = 0{,}76 \cdot 8{,}60 \cdot 10^{-7} = 6{,}54 \cdot 10^{-7}$ și $p_aH = 6{,}18$.

Gradul de hidroliză va fi : $\alpha = \sqrt{\frac{7{,}4 \cdot 10^{-13}}{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}79 \cdot 10^{-5}}} = 4{,}86 \cdot 10^{-2}$, iar $\beta = 4{,}86\%$, sau $\alpha = \frac{4{,}82 \cdot 10^{-2}}{1 + 4{,}82 \cdot 10^{-2}} = 4{,}60 \cdot 10^{-2}$ și $\beta = 4{,}6\ \%$.

Așadar o dată cu creșterea temperaturii, hidroliza a crescut cu mai bine de opt ori $\left(\frac{4{,}86}{0{,}562} = 8{,}6\right)$, o dată cu scăderea pH-ului.

Modificarea echilibrului de hidroliză în prezența unui acid slab sau a unei baze slabe. Dacă în soluția unei sări rezultate din neutralizarea unui acid slab cu o bază slabă se adaugă acid slab sau bază slabă, hidroliza va fi împiedicată. Notînd cu a sau cu b concentrația acidului slab, respectiv a

bazei slabe adăugate şi cu x concentraţia acidului HA corespunzător hidrolizei, se poate scrie :

$$K_h = \frac{x(a+x)}{c^2} = \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}, \text{ de unde } x = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{P_{H_2O} \cdot c^2}{K_a \cdot K_b}} \text{ şi } [HA] = x + a.$$

Pentru a calcula $[H^+]$ se întrebuinţează constanta de disociaţie a acidului :

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \text{ şi } K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

şi deoarece $[A^-] = c$, se va putea scrie :

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{c} = K_a \frac{(x+a)}{c}.$$

Deoarece în mod asemănător :

$$K_h = \frac{x(b+x)}{c^2} = \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}$$

unde $[BOH] = x + b$, rezultă :

$$x = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{P_{H_2O} \cdot c^2}{K_a \cdot K_b}} \text{ şi } [OH^-] = K_b \frac{[BOH]}{c} = K_b \frac{(x+b)}{c}.$$

Astfel dacă într-o soluţie de acetat de amoniu, $c = 10^{-1}$ m, se adaugă CH_3COOH astfel încît $a = 10^{-3}$ m, $x = 2{,}54 \cdot 10^{-4}$, iar $x + a = 1{,}254 \cdot 10^{-3}$ şi $[H^+] = 2{,}19 \cdot 10^{-7}$, pH $= 6{,}66$.

Dacă se adaugă NH_4OH pînă cînd $b = 10^{-3}$ m, atunci $x = 2{,}54 \cdot 10^{-4}$, iar $x + b = 1{,}254 \cdot 10^{-3}$ şi $[OH^-] = K_b \frac{(x+b)}{c} = 1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1{,}254 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} =$ $= 2{,}25 \cdot 10^{-7}$, pOH $= 6{,}65$ şi pH $= 7{,}35$.

f. Hidroliza sărurilor acizilor şi bazelor polivalente

Hidroliza sărurilor acizilor şi bazelor polivalente are loc în trepte, astfel încît se poate reprezenta prin :

$$MeX_n + H_2O \rightleftharpoons MeX_{n-1}OH + HX$$
$$MeX_{n-1}OH + H_2O \rightleftharpoons MeX_{n-2}(OH)_2 + HX$$
$$\vdots$$
$$MeX(OH)_{n-1} + H_2O \rightleftharpoons Me(OH)_n + HX.$$

De exemplu :

$$AlCl_3 + H_2O \rightleftharpoons AlCl_2OH + HCl$$
$$AlCl_2OH + H_2O \rightleftharpoons AlCl(OH)_2 + HCl$$
$$AlCl(OH)_2 + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + HCl.$$

Pentru sărurile alcaline ale acizilor polivalenți hidroliza are loc astfel :

$$Na_nA + H_2O \rightleftharpoons Na_{n-1}HA + NaOH$$
$$Na_{n-1}HA + H_2O \rightleftharpoons Na_{n-2}H_2A + NaOH$$
$$\vdots$$
$$NaH_{n-1}A + H_2O \rightleftharpoons H_nA + NaOH.$$

De exemplu :

$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons Na_2HPO_4 + NaOH$$
$$Na_2HPO_4 + H_2O \rightleftharpoons NaH_2PO_4 + NaOH$$
$$NaH_2PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + NaOH.$$

1. Hidroliza sărurilor acide. Se consideră hidroliza sării NaHA :

$$NaHA + H_2O \rightleftharpoons H_2A + NaOH,$$

pentru care :

$$K_h = \frac{[H_2A][NaOH]}{[NaHA]} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[NaHA]}.$$

Luînd în considerare disociația în prima treaptă a acidului H_2A, adică :

$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-, \text{ pentru care } K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]},$$

și cum $[NaOH] = [OH^-]$, precum și $[NaHA] = [HA^-]$, după înlocuire în formula constantei de hidroliză se obține :

$$K_h = \frac{[H_2A][NaOH]}{[NaHA]} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} = \frac{[H^+][OH^-][HA^-]}{K_1[HA^-]} = \frac{P_{H_2O}}{K_1}.$$

În soluția sării NaHA, ionii HA^- vor disocia după reacția : $HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$, și cum o parte a ionilor H^+ va fi consumată în reacția: $H^+ + HA^- \rightleftharpoons H_2A$, rezultă că $[H^+] \neq [A^{2-}]$ și deci $[A^{2-}] = [H^+] + [H_2A]$.

Dacă se consideră acum din nou expresia constante de hidroliză : $K_h = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]}$ și înlocuind pe $[H_2A]$ cu valoarea sa obținută din

$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$, precum şi pe $[HA^-]$ cu valoarea obţinută din $K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$ şi înlocuind totodată pe $[A^{2-}]$ cu $[H^+] + [H_2A]$, precum şi dacă se ia $[HA^-] = c$, se obţine:

$$\frac{P_{H_2O}}{K_1} = \frac{\frac{[H^+][OH^-] \cdot c}{K_1}}{\frac{[H^+]([H^+] + [H_2A])}{K_2}} = \frac{P_{H_2O} \cdot c \cdot K_2}{K_1[H^+]^2 + K_1[H^+][H_2A]},$$

de unde:

$$K_2 \cdot c = [H^+]^2 + [H^+][H_2A] = \frac{K_1[H^+]^2 + [H^+]^2 \cdot c}{K_1} = \frac{[H^+]^2(K_1 + c)}{K_1},$$

adică

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot c}{K_1 + c}}.$$

Dacă K_1 se poate neglija faţă de c, atunci formula devine:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}.$$

Pentru sarea acidă de tipul Na_2HA, la concentraţii nu prea reduse se consideră că hidroliza are loc numai în prima treaptă, deci:

$$Na_2HA + H_2O \rightleftharpoons NaH_2A + NaOH.$$

Pentru o asemenea sare, în mod analog se poate demonstra că:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2 \cdot K_3 \cdot c}{K_2 + c}},$$

sau neglijînd pe K_2 faţă de c se obţine pentru prima treaptă de hidroliză $= [H^+] = \sqrt{K_2 \cdot K_3}$.

Astfel, într-o soluţie de $NaHCO_3$, în care $c = 10^{-1}$ m;

$$K_1 = 3{,}72 \cdot 10^{-7}, \quad K_2 = 5{,}73 \cdot 10^{-11},$$

$$[H^+] = \sqrt{3{,}72 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}73 \cdot 10^{-11}} = 4{,}62 \cdot 10^{-9}, \quad pH = 8{,}34.$$

Într-o soluţie de Na_2HPO_4, în care $c = 10^{-1}$ m, $K_1 = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$,

$$[H^+] = \sqrt{6{,}23 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-12}} = 2{,}85 \cdot 10^{-10}, \quad pH = 9{,}55.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a calcula gradul de hidroliză α, se exprimă și în acest caz constanta de hidroliză în funcție de α, adică :

$$K_h = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{P_{H_2O}}{K_1}.$$

Dacă :

$$1 - \alpha \approx 1,$$

se obține :

$$\alpha = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{c \cdot K_1}}.$$

Astfel, în cazul de mai sus al soluției de bicarbonat de sodiu, la 22 °C,

$$\alpha = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-1} \cdot 3{,}72 \cdot 10^{-7}}} = 5{,}19 \cdot 10^{-4} \quad \text{și} \quad \beta = 5{,}19 \cdot 10^{-2}\,\% = 0{,}05\%.$$

2. Hidroliza sărurilor neutre alcaline ale acizilor polivalenți. La concentrații nu prea reduse, se consideră că are loc numai hidroliza în treapta întîi, deci :

$$Na_2A + H_2O \rightleftharpoons NaHA + NaOH$$

sau

$$Na_3A + H_2O \rightleftharpoons Na_2HA + NaOH.$$

În acest caz deci, pentru calculul concentrației ionilor de hidrogen se folosește formula cunoscută ; se introduce însă în mod evident constanta de disociație pentru treapta ultimă, astfel încît pentru sarea Na_2A :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_2}{c}},$$

iar pentru sarea Na_3A :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_3}{c}}$$

și în general pentru sarea Na_nA :

$$[H^+]_n = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_n}{c}}.$$

Dacă $K_n < 10^{-10}$, $[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{2c} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4c^2} + \frac{P_{H_2O} \cdot K_n}{c}}.$

Scanned with OKEN Scanner

Gradul de hidroliză α, se va calcula la fel ca şi pentru sărurile alcaline ale acizilor monovalenţi, luînd în loc de K_a, K_n, adică ultima treaptă de disociaţie a acidului polivalent.

Astfel, într-o soluţie de Na_2CO_3, la 22°C, pentru $c = 10^{-1}$ m şi $K_2 = 5{,}733 \cdot 10^{-11}$:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 5{,}73 \cdot 10^{-11}}{10^{-1}}} = 2{,}39 \cdot 10^{-12},\ pH = 11{,}62,$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{c \cdot K_2}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-1} \cdot 5{,}73 \cdot 10^{-11}}} = 4{,}17 \cdot 10^{-2} \quad \text{şi} \quad \beta = 4{,}17\%.$$

Într-o soluţie de Na_3PO_4 la 22°C, pentru $c = 10^{-1}$ m şi $K_3 = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}}} = 3{,}61 \cdot 10^{-13},\quad pH = 12{,}44.$$

Folosind formula riguroasă:

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{2c} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4c^2} + \frac{P_{H_2O} \cdot K_n}{c}},$$

se obţine:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-1}} + \sqrt{\frac{10^{-28}}{4 \cdot 10^{-2}} + \frac{1{,}3 \cdot 10^{-26}}{10^{-1}}} = 4{,}14 \cdot 10^{-13},\ pH = 12{,}38.$$

Gradul de hidroliză va fi:

$$\alpha = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{c \cdot K_3}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-1} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-12}}} = 2{,}77 \cdot 10^{-1},\quad \beta = 27{,}7\%.$$

Deoarece $\alpha \neq 1$, se va folosi formula riguroasă şi astfel:

$$\alpha = -\frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-1} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-12}} + \sqrt{\frac{10^{-28}}{4 \cdot 10^{-2} \cdot 1{,}69 \cdot 10^{-24}} + \frac{10^{-14}}{1{,}3 \cdot 10^{-13}}} =$$

$$= 0{,}212 \text{ şi } \beta = 21{,}2\ \%$$

3, Hidroliza sărurilor neutre ale bazelor polivalente cu acizii tari. Din punct de vedere al hidrolizei, sarea neutră se va

comporta ca și cum ar fi sarea unei baze monovalente, care are $K_b = K_n$ și deci :

$$[H^+]_n = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_n}},$$

sau dacă :

$$K_n < 10^{-10}, \quad [H^+] = -\frac{P_{H_2O}}{2K_n} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4K_n^2} + \frac{c \cdot P_{H_2O}}{K_n}}.$$

Gradul de hidroliză α, se va calcula la fel ca și pentru sărurile bazelor monovalente cu acizii tari, luînd în loc de K_b, K_n, adică ultima treaptă de disociație a bazei polivalente.

g. Calculul concentrației ionilor de hidrogen în soluțiile tampon

Soluțiile tampon sînt de două tipuri : a) un acid slab și sarea unui acid slab cu o bază tare și b) o bază slabă și sarea unei baze slabe cu un acid tare. Principala lor proprietate este aceea de a se opune variațiilor mari ale pH-ului, la adaosul de cantități, mici de soluții de acizi tari sau de baze tari.

Se ia cazul cel mai simplu, în care acidul liber este identic cu acidul prin a cărui neutralizare cu o bază tare a rezultat sarea, deci : NaA + HA.

Pentru constanta de disociere a acidului slab HA :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]_{total}}{[HA]},$$

în care :

$$[A^-]_{total} = [A^-]_{NaA} + [A^-]_{HA} = c + [H^+]$$

și

$$[HA] = [HA]_{total} - [H^+] = a - [H^+].$$

În cazul în care acidul HA este foarte slab sau în care concentrația sării NaA este mare față de aceea a acidului HA, se poate lua $[A^-]_{HA} \ll [A^-]_{NaA}$ și $[H^+] \ll [HA]_{total}$ și deci

$$K_a \approx \frac{[H^+][A^-]_{NaA}}{[HA]_{total}}, \quad \text{sau} \quad [H^+] \approx K_a \frac{[HA]_{total}}{[A^-]_{NaA}} \approx K_a \cdot \frac{a}{c}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă acidul HA este mai tare, sau chiar dacă este foarte slab, dar concentraţia sării NaA este foarte mică, nu se mai pot face aproximaţiile de mai sus şi în acest caz:

$$K_a = \frac{[H^+](c + [H^+])}{a - [H^+]} \quad \text{sau} \quad [H^+]^2 + (c + K_a)[H^+] - a \cdot K_a = 0,$$

de unde:

$$[H^+] = -\frac{c + K_a}{2} + \sqrt{\frac{(c + K_a)^2}{4} + aK_a}.$$

Pentru soluţiile tampon care conţin un acid slab, din formula $[H^+] = K_a \frac{[HA]}{c}$ rezultă că pH-ul nu depinde decît de raportul concentraţiei acidului HA şi a sării NaA sau NaA_1. Prin diluare, pH-ul acestor soluţii nu se va modifica cu condiţia ca nici gradul de disociaţie al acidului şi al sării să nu se modifice sensibil.

Astfel, pentru o soluţie de CH_3COOH şi CH_3COONa, în care $a = 10^{-1}$ m, $c = 10^{-1}$ m, $K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$, $[H^+] = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$ şi pH $= 4{,}76$.

Dacă $a = 5 \cdot 10^{-1}$ m, şi $c = 10^{-1}$ m, $[H^+] = 8{,}75 \cdot 10^{-5}$ şi pH$=4{,}06$.

Dacă $a = 10^{-1}$ m şi $c = 5 \cdot 10^{-1}$ m, $[H^+] = 3{,}5 \cdot 10^{-6}$ şi pH $= 5{,}46$.

Pentru soluţiile tampon care conţin o bază slabă şi sarea acesteia cu un acid tare notînd cu b concentraţia bazei şi cu c concentraţia sării se obţine în mod analog:

$$[OH^-] = K_b \frac{b}{c}, \quad \text{respectiv} \quad [OH^-] = -\frac{c + K_b}{2} + \sqrt{\frac{(c + K_b)^2}{4} + bK_b}.$$

Astfel, într-o soluţie de NH_4OH şi NH_4C în care $b = 10^{-1}$ m, $c = 10^{-1}$ m, $K_b = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$, $[OH^-] = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$, pOH $= 4{,}75$ etc...

h. Indicatori de pH (acido-bazici)

Indicatorii de pH sau acido-bazici sînt acele substanţe a căror culoare depinde de concentraţia ionilor H^+ sau OH^-, respectiv de pH.

După o definiţie mai generală, indicatori acido-bazici sînt acele substanţe care îşi modifică proprietăţile în funcţie de concentraţia ionilor H^+ sau OH^-, respectiv de pH.

Condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească un indicator de pH, ca de altfel orice indicator, sînt următoarele:

1) Schimbarea de culoare să fie reversibilă, adică indicatorul să funcţioneze reversibil.

2) Schimbarea de culoare să se producă brusc, deci într-un interval de pH cît mai mic.

3) Indicatorul să fie suficient de solubil în apă pentru ca soluția să fie suficient de colorată.

4) Indicatorul să aibă o putere de colorare suficientă, adică chiar pentru concentrații mici de indicator ($10^{-4} - 10^{-5}$ m), culoarea trebuie să fie ușor observabilă.

5) Schimbarea de culoare să se producă la adaosul unor cantități mici de acid sau de bază, respectiv consumul acestora trebuie să fie atît de mic, încît să nu aducă erori de titrare.

6) Indicatorul trebuie să fie stabil în soluție în condițiile obișnuite de lucru : apa, lumina, oxigenul, bioxidul de carbon să nu-l altereze.

Indicatorii acido-bazici se pot împărți în mai multe clase, și anume :

— de culoare,
— de fluorescență,
— de adsorbție,
— turbidimetrici.

1. Indicatorii acido-bazici de culoare. Acești indicatori își modifică culoarea în funcție de pH și sînt fără excepție coloranți organici.

Pentru explicarea modificării culorii în funcție de pH, au fost elaborate mai multe teorii.

Teoria ionică (Ostwald). După această teorie se admite că moleculele au o altă culoare decît ionul rezultat și deci schimbarea de culoare a indicatorului se datorește modificării gradului de disociație. Indicatorii sînt acizi slabi sau baze slabe și deci disociația lor se modifică mult o dată cu variația concentrației ionilor de hidrogen. Astfel, pentru indicatorul HI care se disociază :

$$HI \rightleftharpoons I^- + H^+$$

o dată cu creșterea pH-ului, adică o dată cu creșterea $[OH^-]$, echilibru de disociație va fi deplasat spre dreapta, iar cînd concentrația în I^- va fi suficient de mare, se observă schimbarea, respectiv apariția culorii. Pentru un indicator care este o bază slabă, raționamentul este analog.

Astfel, fenolftaleina este un acid foarte slab, incolor și numai la pH $>$ $>$ 8,2 echilibrul va fi suficient de mult deplasat, astfel încît concentrația în anioni să poată aduce apariția coloratiei slab roze (roșie).

Metiloranjul este o bază foarte slabă și pentru pH $>$ 4,5, culoarea sa este galbenă datorită moleculelor nedisociate. Pentru pH $<$ 4,5, se disociază și apar ioni de culoare roșie.

Acestei teorii i se pot aduce mai multe obiecții, dintre care cea mai importantă este aceea după care teoria ionică nu poate explica viteza măsurabilă de schimbare a culorii indicatorilor. După mecanismul ionic, schimbarea ar trebui să fie instantanee și dacă această schimbare decurge cu viteză măsurabilă trebuie să se presupună că are loc o reacție moleculară.

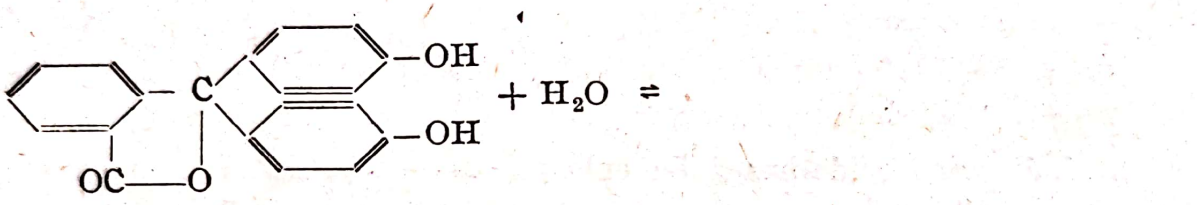
Scanned with OKEN Scanner

S-a mai stabilit apoi că spectrul de absorbţie în ultraviolet nu se modifică mult dacă în soluţie se trece de la forma nedisociată la forma disociată, de exemplu la trecerea de la CH_3COOH la CH_3COONa.

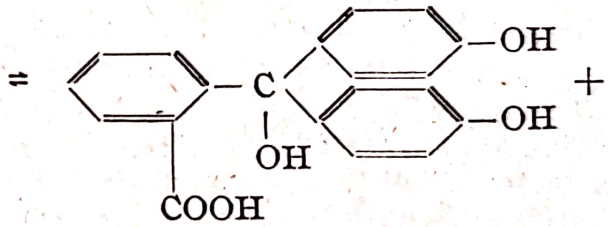
Teoria cromoforică (Hantzsch). După această teorie se admite că schimbarea de culoare se datoreşte unei schimbări în structura moleculei şi acestui fapt (reacţie moleculară) i se datoreşte viteza măsurabilă de schimbare a culorii.

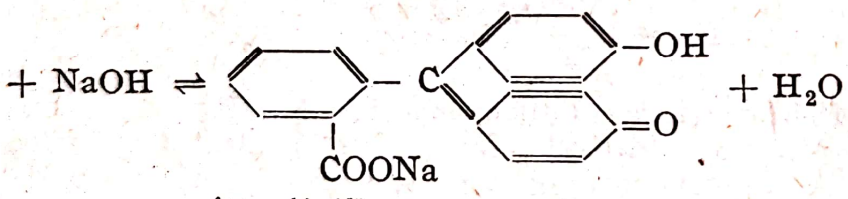
S-a demonstrat că spectrul de absorbţie a luminii se modifică totdeauna cînd are loc o schimbare de structură, chiar dacă această modificare nu are loc în regiunea vizibilă a spectrului. Are loc în acest caz o modificare a culorii ultravizibile a indicatorului.

Astfel, fenolftaleina în forma lactoidă este incoloră, iar în forma chinoidă este roşie, formă în care trece o dată cu creşterea $[OH^-]$ peste o anumită limită.



forma lactoidă incoloră



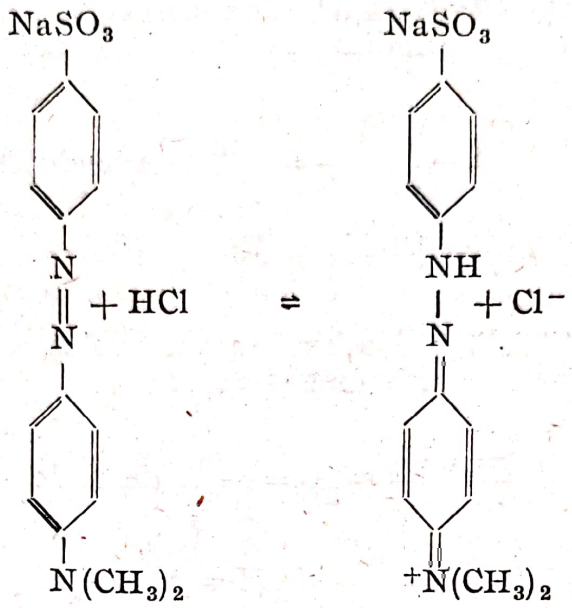


forma chinoidă roşie

Dacă se consideră că schimbarea de culoare a indicatorului este însoţită numai de modificarea structurii moleculare, atunci nu se poate explica reversibilitatea fenomenului, adică nu se poate explica uşurinţa cu care decurge fenomenul şi în direcţia opusă.

Teoria cromoforoionică (Stieglitz). După această teorie, care este o sinteză a teoriei ionice şi cromoforice, schimbarea de culoare se datoreşte modificării de structură care are loc o dată cu modificarea gradului de disociaţie al indicatorului. Aşa se explică reversibilitatea uşoară a schimbării de culoare (disociaţie), precum şi modificarea spectrului de absorbţie (modificarea structurii moleculare) şi viteza măsurabilă cu care se schimbă culoarea.

Astfel, pentru metiloranj, schimbarea de culoare se poate reprezenta în modul următor :



forma azoidă galbenă — forma chinoidă roșie

Intervalul de viraj. Modificarea culorii indicatorului nu se produce la un anumit pH, ci într-un anumit interval de pH. Se numește deci interval de viraj intervalul de pH în afara căruia nu se mai observă o schimbare a culorii indicatorului.

Considerînd un indicator care este un acid slab disociat în soluție apoasă :

$$HI \rightleftharpoons H^+ + I^-, \text{ constanta de disociație este}$$

$$K_{HI} = \frac{[I^-][H^+]}{[HI]}, \text{ sau în termeni de activitate.}$$

$$K'_{HI} = \frac{[I^-][H^+]}{[HI]} \cdot \frac{f_{I^-} \cdot f_{H^+}}{f_{HI}}.$$

Pentru simplificare și în mod cu totul satisfăcător pentru scopuri practice se va întrebuința K_{HI} și deci :

$$\frac{K_{HI}}{[H^+]} = \frac{[I^-]}{[HI]}.$$

Culoarea soluției de indicator depinde evident de raportul $\frac{[I^-]}{[HI]}$, care la rîndul său depinde de $[H^+]$. Să admitem că ochiul sesizează o schimbare de culoare cînd 9—10% din indicator este transformat și deci se va putea scrie :

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{9}{91} \approx \frac{1}{10} = \frac{K_{HI}}{[H^+]}, \text{ de unde:}$$

$$[H^+] = 10 \cdot K_{HI} \text{ și } pH = pK_{HI} - 1.$$

De asemenea ochiul sesizează schimbarea de culoare pînă cînd 9—10% din indicator rămîne netransformat și deci :

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{91}{9} \approx 10 = \frac{K_{HI}}{[H^+]}, \text{ de unde:}$$

$$[H^+] = \frac{K_{HI}}{10} \text{ și } pH = pK_{HI} + 1.$$

Așadar, în acest caz, intervalul de viraj al unui indicator acido-bazic este de două unități de pH.

Pentru un indicator care este o bază slabă :

$$IOH \rightleftharpoons I^+ + OH^-$$

și

$$K_{IOH} = \frac{[I^+][OH^-]}{[IOH]} \text{ respectiv } \frac{K_{IOH}}{[OH^-]} = \frac{[I^+]}{[IOH]} = \frac{K_{IOH}[H^+]}{P_{H_2O}};$$

în acest caz intervalul de viraj va avea limitele :

$$pH = pK_{IOH} - 1 \text{ și } pH = pK_{IOH} + 1.$$

În general absorbția luminii (în vizibil) este diferită pentru cele două forme ale indicatorilor , fiind evident în concentrații egale. Din acest motiv, intervalul de viraj variază de la indicator la indicator.

Exponentul indicatorului. Dacă $[HI] = [I^-]$, respectiv dacă $[IOH] = [I^+]$, atunci :

$$pH = pK_{HI} \text{ și } pOH = pK_{IOH} \text{ sau } pH = -\lg P_{H_2O} - pK_{IOH}.$$

Se numește exponent al indicatorului pH-ul la care jumătate din indicator este transformat și se notează cu pK_{HI} sau, mai simplu, cu $pH_{1/2}$.

Scanned with OKEN Scanner

Se poate reprezenta transformarea unui indicator în funcție de *p*H în modul arătat în figura 15. O asemenea curbă se numește „curba caracteristică a indicatorului" sau „caracteristica indicatorului".

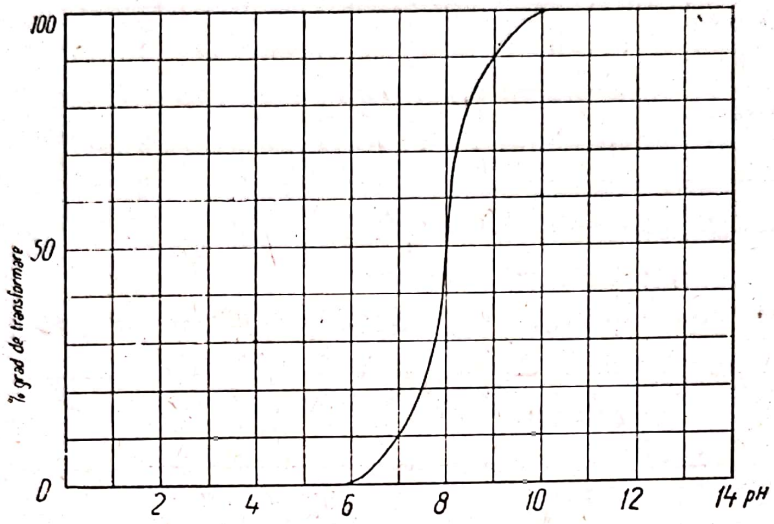


Fig. 15. Transformarea unui indicator în funcție de *p*H.

Pentru alți indicatori curba are aceeași formă, numai că este deplasată spre valori mai mici sau mai mari ale *p*H-ului.

În tabela 14 se dau o serie dintre cei mai utilizați indicatori, cu indicații asupra modului de întrebuințare și asupra schimbării de culoare.

Tabela 14

Indicatorii cei mai utilizați și modul lor de întrebuințare

Indicatorul	Interval de viraj, *p*H	Modul de întrebuințare pentru 10 ml soluție	Schimbarea culorii	
			de la	la
Acid picric	0,0—1,3	1—2 picături soluție apoasă 1%	incolor	galben
Albastru-timol (sare de sodiu)	1,2—2,8	1—2 picături soluție apoasă 0,1%	roșu	galben
Tropeolină 00	1,3—3,2	1 picătură soluție apoasă 1%	roșu	galben
2,4-Dinitro-fenol	2,4—4,0	1—2 picături soluție 0,1% în alcool de 50%	incolor	galben
Galben-metil	2,9—4,0	1 picătură soluție 0,1% în alcool de 90%	roșu	galben
Metiloranj	3,1—4,4	1 picătură soluție apoasă 0,1%	roșu	galben

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 14 (continuare)

Indicatorul	Interval de viraj, pH	Modul de întrebuințare pentru 10 ml soluție	Schimbarea culorii	
			de la	la
Albastru brom-fenol (sare de sodiu)	3,0—4,6	1 picătură soluție apoasă 0,1%	galben	albastru violet
Alizarin-sulfonat de sodiu	3,7—5,2	1 picătură soluție apoasă 0,1%	galben	violet
p-Etoxi-crisoidină	3,5—5,5	1 picătură soluție 0,1% în alcool de 90%	roșu	galben
Verde brom-crezol (sare de sodiu)	4,0—5,6	1 picătură soluție apoasă 0,1%	galben	albăstru
Roșu-metil (sare de sodiu)	4,4—6,2	1 picătură soluție apoasă 0,1%	roșu	galben
Roșu clor-fenol (sare de sodiu)	5,4—6,8	1 picătură soluție apoasă 0,1%	galben	roșu
Albastru brom-timol (sare de sodiu)	6,2—7,6	1 picătură soluție apoasă 0,1%	galben	albastru
Azolitmină	5,0—8,0	5 picături soluție apoasă 0,5%	roșu	albastru
Roșu fenol (sare de sodiu)	6,4—8,0	1 picătură soluție apoasă 0,1%	galben	roșu
Acid rozolic	6,8—8,0	1 picătură soluție 0,1% în alcool de 90%	galben	roșu
Roșu crezol (sare de sodiu)	7,2— 8,8	1 picătură soluție apoasă 0,1%	galben	roșu
Naftolftaleină	7,3— 8,7	1—5 picături soluție 0,1% în alcool de 70%	roz galben	verde
Tropeolină 000	7,6— 8,9	1 picătură soluție apoasă 0,1%	galben	roșu-roz
Albastru timol (sare de sodiu)	8,0— 9,6	1—5 picături soluție apoasă 0,1%	galben	albastru
Fenolftaleină	8,2—10,0	1—5 picături soluție 0,1% în alcool de 70%	incolor	roșu
Timolftaleină	9,4—10,6	1 picătură soluție 0,1% în alcool de 90%	incolor	albastru
Galben alizarină RS	10,0—12,0	1 picătură soluție apoasă 0,1%	galben	violet

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 14 (continuare)

Indicatorul	Interval de viraj, *p*H	Modul de întrebuințare pentru 10 ml soluție	Schimbarea culorii	
			de la	la
Tropeolină 0	11,0—13,0	1 picătură soluție apoasă 0,1%	galben	portocaliu brun
Nitramină	11,0—13,0	1—2 picături soluție 0,1% în alcool de 70%	incolor	portocaliu brun
Acid trinitro-benzoic	12,0—13,4	1 picătură soluție apoasă 0,1%	incolor	roșu-portocaliu

După cum se vede, unii indicatori sînt unicolori (fenolftaleina[1]), nitramina etc.), alții sînt bicolori. Sînt și indicatori tricolori, care au două intervale de viraj, ca de exemplu albastru-timol (1,2—2,8 roșu-galben și 8,0—9,6, galben-albastru), safranina (0,3—1,0, albastru-roșu și 14,0—15,0 roșu-violet) etc. Sînt de asemenea indicatori care au trei intervale de viraj ca de exemplu violetul-metil (0,1—0,5, galben-verde, 1,0—1,5, verde-albastru și 2,0—2,5, albastru-violet), benzopurina etc., care au deci patru culori. Se cunosc indicatori chiar cu patru intervale de viraj, ca de exemplu pirocatechin-sulfoftaleina (0,2—0,8, roz-portocaliu, 4,0—7,0, galben-verde, 8,5—10,2, violet-albastru și 10,2—12,5, albastru-verde) care funcționează cu șapte culori.

α) *Indicatori micști (amestecuri de indicatori).* În volumetria prin neutralizare, indicatorii se folosesc pentru determinarea punctului de echivalență. Cum indicatorii acido-bazici nu au un punct de viraj (*p*H de viraj), ci un interval de viraj (interval de *p*H), folosirea lor întîmpină uneori dificultăți din acest motiv. Prin amestecarea unor indicatori în anumite proporții, se poate obține o schimbare mai netă a culorii (care se observă mai ușor) într-un interval de *p*H ingust (s-ar putea spune la un anumit *p*H. Folosind asemenea amestecuri de indicatori, exactitatea titrării se va ridica mult.

Uneori ambii componenți sînt indicatori, alteori numai unul este indicator, iar celălalt component servește numai pentru ca schimbarea culorii celuilalt să se observe mai ușor. Așa de exemplu, într-un amestec de o parte metiloranj 0,1% în apă și o parte indigo-carmin, 0,25% în apă, indigoul-carmin își păstrează culoarea albastră. La *p*H $> 4,4$, culoarea galbenă a metiloranjului, cu acea albastră a indigoului-carmin, dau o culoare verde. La *p*H $< 3,1$, culoarea roșie a metiloranjului cu acea albastră a indigoului-carmin dau o culoare violetă. La *p*H $= 4,0$, culoarea portocalie a metiloranjului cu aceea albastră a indigoului-carmin dă un cenușiu închis.

Ochiul sesizează cu mult mai ușor aceste schimbări (violet-cenușiu-verde), față de cele ale metiloranjului (roșu-portocaliu-galben).

În tabela 15 se dau o serie dintre aceste amestecuri de indicatori, împreună cu schimbările de culoare corespunzătoare.

---

[1] Fenolftaleina se comportă ca indicator unicolor numai în cazurile obișnuite de analiză. În soluții puternic acide are o culoare portocalie, iar în soluții puternic alcaline este incoloră.

Scanned with OKEN Scanner

Amestecuri de indicatori

Compoziția sol. indicatorului	*p*H de folosit	Schimbarea culorii		Observații
		de la	la	
O parte galben dimetil (0,1% în alcool) la o parte albastru de metilen (0,1% în alcool)	3,25	albastru violet	verde	La *p*H = 3,2 este albastru violet; la *p*H = 3,4 este verde
O parte metiloranj (0,1% în apă) la o parte indigocarmin (0,25% în apă)	4,1	violet	verde	Foarte potrivit pentru titrare la lumina artificială
Trei părți albastru brom-crezol (0,1% în alcool) la o parte roșu-metil (0,1% în alcool)	5,1	roșu	verde	Schimbarea bruscă a culorii
O parte verde-brom-crezol (0,1% în apă, sarea de sodiu) la o parte alizarin-sulfonat de sodiu (0,1% în apă)	5,6	violet	galben verzui	La *p*H = 5,6 este roșu brun
O parte roșu-neutral (0,1% în alcool) la o parte albastru de metilen (0,1% în apă)	7,0	violet albastru	verde	La *p*H = 7 este albastru violet. Se păstrează în sticle brune
O parte albastru brom-timol (0,1% în apă, sarea de sodiu) la o parte roșu de fenol (0,1% în apă sare de sodiu)	7,5	galben	violet	La *p*H = 7,2 este verde murdar; la *p*H = 7,4 este slab violet; la *p*H = = 7,6 este violet închis
O parte roșu-crezol (0,1% în apă, sarea de sodiu) la trei părți albastru-timol (0,1% în apă sare de sodiu)	8,3	galben	violet	La *p*H = 8,2 este roz; la *p*H = 8,4 este violet clar
O parte albastru-timol (0,1% în apă, sarea de sodiu) la trei părți fenolftaleină (0,1% în alcool 50%)	9,0	galben	violet	La *p*H = 9,0 este verde
Două părți fenolftaleină (0,1% în alcool 50%) la o parte α-naftolftaleină (0,1% în alcool 50%)	9,6	slab-roz	violet	La *p*H = 9,6 este verde

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 15 (continuare)

Compoziția sol. indicatorului	*p*H de folosit	Schimbarea culorii		Observații
		de la	la	
O parte fenolftaleină (0,1% în alcool) la o parte timolftaleină (0,1% în alcool)	9,9	incolor	violet	La *p*H = 9,6 este roz; la *p*H = 10,0 este violet
Două părți timolftaleină (0,1% în alcool) la o parte galben de alizarină (0,1% în alcool)	10,2	galben	violet	Viraj net
Două părți albastru de Nil (0,2% în alcool) la o parte galben de alizarină (0,1% în alcool)	10,8	verde	roșu-brun	

β) *Indicatori universali*. Indicatorii universali sînt amestecuri de indicatori, care au intervalul de viraj în diferite domenii ale *p*H-ului și astfel își schimbă culoarea într-un domeniu mai larg al *p*H-ului. Precizia cu care acești indicatori arată *p*H-ul nu este mare totuși se folosesc pentru a căpăta rapid și cu o oarecare exactitate indicații asupra *p*H-ului unei soluții.

Se dau unele din aceste amestecuri: 1) 0,1 g metiloranj, 0,2 g roșu-metil, 0,3 g galben-dimetil, 0,4 g albastru brom-timol și 0,5 g albastru-timol. Se dizolvă totul în 500 ml alcool absolut și se adaugă apoi în picături dintr-o soluție $10^{-1}n$ NaOH pînă cînd culoarea roșie trece la galben. Prezintă următoarea succesiune de culori o dată cu creșterea *p*H-ului

*p*H	Culoarea	*p*H	Culoarea
2,0	roșu	8,0	verde
4,0	portocaliu	10,0	albastru
6,0	galben		

2) 0,07 g tropeolină 0,01 g metiloranj, 0,08 g roșu-metil, 0,4 g albastru-brom-timol, 0,5 g α-naftolftaleină, 0,4 g *o*-crezolftaleină, 0,5 g fenolftaleină și 0,15 g galben alizarină; totul se dizolvă în 100 ml alcool de 70%. Culoarea acestui indicator se schimbă în modul următor:

*p*H	Culoarea	*p*H	Culoarea
3,0	roșu-portocaliu	8,0	verde
4,0	portocaliu	9,0	verde-albăstrui
5,0	galben-portocaliu	10,0	violet
6,0	portocaliu-verzui	11,0	roșu-violet
7,0	verde-gălbui	12,0	violet-roșu

Scanned with OKEN Scanner

γ) *Influența diferiților factori asupra intervalului de viraj.* Concentrația indicatorului. Concentrația influențează pH-ul la care soluția indicatorului începe să-și schimbe culoarea. Pentru indicatorii unicolori, culoarea apare numai la o anumită concentrație a formei colorate și cum odată cu creșterea pH-ului crește și gradul de transformare a unei forme în altă formă, rezultă că schimbarea culorii va avea loc la un pH cu atît mai scăzut, cu cît concentrația indicatorului este mai mare.

Să considerăm un indicator unicolor a cărui formă incoloră sînt moleculele HI, iar forma colorată va fi I^-. Din expresia constantei de disociație :

$$K_{HI} = \frac{[I^-][H^+]}{[HI]},$$

rezultă că :

$$[H^+] = K_{HI} \cdot \frac{[HI]}{[I^-]}.$$

Se notează cu $[HI]_t$ concentrația totală a indicatorului și cu $[I^-]_c$ concentrația formei colorate necesară pentru ca ochiul să observe apariția culorii. Așadar $[HI] = [HI]_t - [I^-]_c$ și deci :

$$[H^+] = K_{HI} \cdot \frac{[HI]_t - [I^-]_c}{[I^-]_c} = K_{HI}\left(\frac{[HI]_t}{[I^-]_c} - 1\right).$$

Rezultă prin urmare că cu cît $[HI]_t$ este mai mare, cu atît și $[H^+]$ pentru apariția culorii, va fi mai mare, deci pH-ul va fi mai mic. Prin urmare o creștere a concentrației totale a indicatorului $[HI]_t$, de zece ori, scade pH-ul de apariție a culorii cu o unitate.

Astfel în soluția saturată de fenolftaleină, apariția culorii are loc la pH $\approx 8{,}2$ și cu cît soluția este mai diluată (în indicator), cu atît pH-ul de apariție a culorii este mai mare, (pînă la pH $= 9{,}2$). Limita superioară a intervalului de viraj va fi de asemenea deplasată spre valori mai mici ale pH-ului.

Pentru indicatorii bicolori, influența concentrației este mai complexă. În general limitele intervalului de viraj depind de raportul intensităților de coloratie ale celor două forme, precum și de solubilitatea lor.

Influența temperaturii. Se consideră un indicator al cărui interval de viraj se află în domeniul alcalin, deci un indicator sensibil la acizi și pentru care :

$$K_{HI} = \frac{[I^-][H^+]}{[HI]}$$

sau :

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{K_{HI}}{[H^+]} = \frac{K_{HI}}{P_{H_2O}}[OH^-].$$

Schimbarea culorii are loc pentru nu anumit raport $\frac{[I^-]}{[HI]}$ și cum la 100 °C, P_{H_2O} crește de 74 ori față de valoarea sa la 22 °C, va trebui ca $[OH^-]$ să crească tot de 74 ori pentru ca acest raport să-și păstreze valoarea de la

22°C și deci culoarea indicatorului să rămînă neschimbată. Se consideră că variația constantei de disociație a indicatorului cu temperatura este neglijabilă.

În concluzie, pentru acești indicatori, o dată cu creșterea temperaturii, schimbarea de culoare este deplasată spre domeniul mai alcalin (se vor lua în considerare valorile pOH).

Din acest motiv o soluție slab roză de fenolftaleină se va decolora la încălzire și va trebui să se adauge baza (NaOH) pentru ca să se mențină aceeași culoare, adică același raport $\frac{[I^-]}{[HI]}$.

Pentru indicatorii cu intervalul de viraj în domeniul acid, deci sensibili la baze, $IOH \rightleftharpoons I^+ + OH^-$ și $K_{IOH} = \frac{[I^+]\,[OH^-]}{[IOH]}$ sau $\frac{[I^+]}{[IOH]} = \frac{K_{IOH}}{[OH^-]}$. Înlocuind pe $[OH^-]$ cu $\frac{P_{H_2O}}{[H^+]}$, se obține $\frac{[I^+]}{[IOH]} = \frac{K_{IOH}}{P_{H_2O}} \cdot [H^+]$.

La 100°C, P_{H_2O} crește, deci scade raportul $\frac{K_{IOH}}{P_{H_2O}}$ o dată cu scăderea raportului $\frac{[I^+]}{[IOH]}$. Va trebui să crească $[H^+]$ în mod corespunzător de 74 ori pînă cînd raportul va avea valoarea de la 22 °C la care soluția este colorată. Rezultă deci că pH-ul de schimbare a culorii la indicatori sensibili la baze, este deplasat spre domeniul acid, dar la același pOH.

Din acest motiv o soluție portocalie de metiloranj se îngălbenește la încălzire și trebuie să se adauge acid (HCl) pentru ca să se mențină aceeași culoare, adică același raport.

În tabela 16 se arată comportarea unor indicatori la creșterea temperaturii.

Tabela 16

Comportarea unor indicatori la creșterea temperaturii

Indicatorul	Intervalul de viraj			
	18°C		100°C	
	pH	pOH	pH	pOH
Violet-metil	0,1 — 3,2	14,1 — 11,0	0,5 — 1,7	11,7 — 10,5
Timol-sulfoftaleină	1,2 — 2,8	13,0 — 11,4	1,2 — 2,6	11,0 — 9,6
Tropeolină 00	1,3 — 3,3	12,9 — 10,9	0,8 — 2,2	11,2 — 10,0
Galben-dimetil	2,9 — 4,0	11,3 — 10,2	2,3 — 3,5	9,9 — 8,7
Metiloranj	3,1 — 4,4	11,1 — 9,8	2,5 — 3,7	9,7 — 8,5
Roșu-metil	4,2 — 6,3	10,0 — 7,9	4,0 — 6,0	8,2 — 6,2
p-Nitrofenol	5,0 — 7,0	9,2 — 7,2	5,0 — 6,5	7,2 — 5,7
Fenol-sulfoftaleină	6,8 — 8,4	7,4 — 5,8	7,3 — 8,3	4,9 — 3,9
o-Crezol-sulfoftaleină	7,2 — 8,8	7,0 — 5,4	7,6 — 8,8	4,6 — 3,4
Fenolftaleină	8,3 — 10,0	5,9 — 4,2	8,1 — 9,0	4,1 — 3,2
Timol-sulfoftaleină	8,0 — 9,6	6,2 — 4,6	8,2 — 9,2	4,0 — 3,0
Timolftaleină	9,3 — 10,5	4,9 — 3,7	8,7 — 9,5	3,5 — 2,7
Nitramină	11,0 — 12,5	3,2 — 1,7	9,0 — 10,5	3,2 — 1,7

Scanned with OKEN Scanner

Influenţa sărurilor neutre. O dată cu creşterea concentraţiei soluţiei, intensitatea interacţiunilor ionice creşte şi din cauza modificării activităţii ambelor forme ale indicatorului, intervalul de viraj se deplasează. Pentru concentraţii mai mici în electroliţi ($10^{-1}n$), pH-ul de schimbare a culorii este puţin deplasat. Se consideră ca indicator cu o eroare salină redusă, acela la care corecţia de pH ce trebuie adusă este mai mică decît ±0,25 unităţi de pH. Tabela 17 conţine erorile saline pentru o serie de indicatori.

Tabela 17

Erorile saline ale unor indicatori

Indicatorul	Concentraţia sării n	Eroarea salină	Indicatorul	Concentraţia sării n	Eroarea salină
Azolitmină	0,5	−0,55	Metiloranj	0,25	−0,09
Purpură brom-crezol	0,5	−0,25		0,5	−0,05
Albastru brom-timol	0,6	−0,19	Roşu neutru	0,6	+0,12
	0,1	−0,05	p-Nitrofenol	0,5	−0,05
Albastru brom-fenol.	0,25	−0,19		0,1	−0,06
	0,5	−0,40	Albastru timol (pH =		
	1,0	−0,50	= 1,2—2,8)	0,5	−0,10
Galben-dimetil . . .	0,1	−0,08		1,0	−0,10
	1,0	+0,09	Albastru timol (pH =		
Roşu de Congo . .	0,5	−0,50	= 8,0—9,6) . . .	0,5	−0,17
Roşu crezol	0,5	+0,20	Roşu fenol	0,5	−0,15
Roşu metil	0,5	+0,10	Fenolftaleină	0,5	−0,17
	0,1	−0,08			

Sînt cazuri în care, chiar la concentraţii foarte mici ale sării, modificarea culorii indicatorului este intensă datorită faptului că unii indicatori de pH sînt şi reactivi analitici şi pot da cu anumiţi ioni reacţii sensibile de culoare.

Astfel de exemplu, galbenul alizarină 2G (acidul 3-nitro-4′-hidroxi-azobenzen-3′-carboxilic), cu intervalul de viraj 11,0—13,0 (galben-galben portocaliu), chiar la pH > 13,0, în prezenţă de urme de magneziu (4 γ/ml) nu se va colora în galben portocaliu, ci numai în galben, datorită unui compus colorat dintre indicator şi magneziu.

În general, toţi indicatorii de pH care conţin în molecula lor grupări capabile de a forma cu anumiţi ioni compuşi ciclici stabili (chelaţi), dau erori saline foarte mari, datorită unei reacţii chimice.

Influenţa dizolvantului. Influenţa dizolvantului asupra intervalului de viraj şi asupra sensibilităţii indicatorului, se manifestă prin modificarea disociaţiei indicatorului, o dată cu modificarea constantei dielectrice a soluţiei în care se găseşte indicatorul. În general, o dată cu scăderea constantei dielectrice a soluţiei (adaos de alcool, acetonă etc.) constanta de disociaţie a indicatorului scade.

În soluţii alcoolice, sensibilitatea indicatorilor acizi (fenolftaleina, timolftaleina etc.) faţă de ionii H^+ creşte, indiferent dacă indicatorul este sensibil la acizi sau baze. Indicatorii care sînt baze slabe (metiloranj etc.), în soluţii alcoolice sînt mai puţin sensibili faţă de ionii H^+.

Scanned with OKEN Scanner

Această comportare este ușor de explicat, dacă se ia în considerare disociația indicatorului. Astfel, pentru un indicator acid slab, după cum s-a arătat mai sus :

$$K_{HI} = \frac{[I^-]\,[H^+]}{[HI]},$$

de unde :

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{K_{HI}}{[H^+]}.$$

Dacă are loc o scădere a constantei dielectrice a soluției (adaos de alcool etc.), scade K_{HI}, și este evident că pentru a realiza o anumită valoare a raportului $\frac{[I^-]}{[HI]}$, corespunzătoare schimbării culorii, va trebui ca $[H^+]$ să scadă adică va fi necesară o concentrație mai redusă de ioni H^+, deci sensibilitatea indicatorului față de ionii H^+ va crește.

Pentru un indicator care este o bază slabă :

$$K_{IOH} = \frac{[I^+]\,[OH^-]}{[IOH]},$$

de unde :

$$\frac{[I^+]}{[IOH]} = \frac{K_{IOH}}{[OH^-]} = \frac{K_{IOH}}{P_{H_2O}} \cdot [H^+].$$

În acest caz, dacă scade K_{IOH} (adaos de alcool, acetonă etc.), pentru a se realiza o asemenea valoare a raportului $\frac{[I^+]}{[IOH]}$, corespunzătoare schimbării culorii, va fi necesar să crească $[H^+]$, deci sensibilitatea indicatorul față de ionii H^+ va scădea.

Trebuie semnalat faptul că influența dizolvanților neapoși nu se manifestă numai în cea ce privește gradul de disociație al indicatorului în soluția respectivă, adică asupra intensității de culoare, ci chiar și asupra nuanței culorii. Așa, de exemplu, în soluții alcoolice, culoarea roșie a fenolftaleinei trece la violet și chiar la albastru-violet.

În soluții alcoolice, curbele de absorbție sînt nu numai deplasate față de cele din apă, dar au formă cu totul diferită. Anumite fapte experimentale arată că trebuie luată în considerare reacția dintre dizolvanți și indicatori care în cazul metiloranjului este activată de lumină. G. A. Koblianski a stabilit că în soluții alcoolice, comportarea unui indicator este cu atît mai deosebită față de comportarea în apă, cu cît activitatea celor două forme ale indicatorului se modifică mai puternic una față de cealaltă.

În tabela 18 se indică variația sensibilității față de ionii H^+ pentru o serie de indicatori în soluții alcoolice de diferite concentrații. Valorile supraunitare arată că indicatorul este mai puțin sensibil în soluție alcoolică, iar valorile subunitare arată că indicatorul este mai sensibil. Sensibilitatea față de ionii H^+ este exprimată printr-un număr care nu este altceva decît

raportul dintre $[H^+]$ necesară în soluţie alcoolică şi dintre $[H^+]$ necesară în soluţie apoasă pentru a se obţine aceeaşi coloraţie intermediară, adesea o coloraţie ce corespunde unei valori de pH cît mai apropiate de $pH_{1/2}$. Se consideră $[H^+] = [HCl]$.

Tabela 18

Variaţia sensibilităţii unor indicatori în soluţii alcoolice de diferite concentraţii faţă de ionii H^+

% alcool	Albastru brom-fenol	Galben dimetil	Metiloranj	Violet metil	Nitramină	Albastru timol (acid)	Albastru timol (bază)	Timol-ftaleină	Fenol-ftaleină
10	0,87	1,3	1,25	—	0,55	1,0	—	1,3	1,15
20	0,62	1,7	1,60	1,8	0,25	0,95	2	2,0	—
30	0,45	3,0	3	5,0	0,13	0,85	—	4,0	1,8
40	0,42	6,0	6	7,0	0,11	0,70	5	10	2,8
50	0,42	14	18	17,0	0,09	0,64	—	23	10
60	0,17	26	31	—	0,08	0,57	7,5	—	25
70	0,10	45	60	—	0,07	0,50	—	70	120
80	0,08	75	—	—	0,055	0,40	13	130	400
90	0,02	97	125	—	0,055	0,15	16	200	1300
92	—	98	140	—	—	—	—	—	—
93,5	—	—	—	—	—	—	24	200	3000
95,5	—	—	115	—	0,06	0,024	—	—	—
99,5	—	20	23	—	0,06	0,011	24	200	3200

În tabela 19 se dau valorile erorilor, la întrebuinţarea unor indicatori în soluţii alcoolice.

Tabela 19

Valorile erorilor la întrebuinţarea unor indicatori în soluţii alcoolice

Alcool în %	Valoarea erorii la folosirea alcoolului (deplasarea pK_{HI})							
	Albastru brom-fenol	Galben dimetil	Dinitro-fenol	Metiloranj	*p*-Nitro-fenol	Albastru timol	Timol-ftaleină	Fenol-ftaleină
10	+0,06	−0,11	+0,05	−0,10	+0,02	+0,15	+0,1	+0,06
20	+0,21	−0,24	+0,08	−0,20	+0,13	+0,3	+0,3	+0,10
30	+0,35	−0,48	+0,24	−0,47	+0,23	+0,5	+0,6	+0,15
40	+0,38	−0,8	+0,30	−0,9	+0,48	+0,7	+1,0	+0,45
50	+0,38	−1,1	+0,43	−1,2	+0,70	+0,8	+1,3	+1,0
60	+0,77	−1,4	+0,55	−1,5	+0,94	+0,9	+1,6	+1,6
70	+1,00	−1,7	+0,80	−1,8	+1,19	+1,0	+1,9	+2,2
80	—	—	+0,93	—	+1,44	—	—	—
90	—	—	+1,31	—	+1,75	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Influența proteinelor și a coloizilor în general asupra indicatorilor. În prezența substanțelor proetice și a coloizilor în general, comportarea indicatorilor poate fi mult modificată datorită adsorbției. Natura indicatorului precum și sarcina electrică a coloidului joacă un mare rol. Coloizii liofili se comportă din acest punct de vedere foarte asemănător cu proteinele.

În general, dacă coloidul este încărcat pozitiv, se vor folosi indicatori bazici, al căror cation nu va fi deci adsorbit, iar în prezența coloizilor încărcați negativ, se vor folosi indicatori acizi, al căror anion nu va fi adsorbit și astfel eroarea de întrebuințare va fi redusă.

Indicatorul cel mai bun pentru a fi folosit în soluții proteine este *p*-nitrofenolul.

Pentru a se arăta modificarea comportării unui indicator datorită adsorbției sale, se dă ca exemplu violet-metilul într-o suspensie de argilă, care la $pH = 1,5$ este colorat în violet deși indicatorul la acest pH este albastru. La $pH = 0,5—1,0$, indicatorul este verde; la $pH = 1,5$ este albastru și la $pH = 2,5$ este violet. În acest caz, de fapt numai argila este colorată în violet (culoarea indicatorului adsorbit), iar soluția este albastră

2. Indicatori acido-bazici de fluorescență. Indicatori acido-bazici de fluorescență se pot defini ca fiind acele substanțe care-și modifică fluorescența în funcție de concentrația în ioni H^+, respectiv în funcție de pH. Acești indicatori prezintă o importanță deosebită, deoarece se pot utiliza pentru titrări în soluții colorate și lucrînd bineînțeles la lumina ultravioletă (lampa cu vapori de mercur). O condiție esențială este ca soluția să nu aibă o fluorescență proprie, identică cu aceea a indicatorului de viraj.

Pentru explicarea apariției fluorescenței în funcție de pH (sau de potențial în cazul indicatorilor redox fluorescenți), se admite că fenomenul se datorește de asemenea modificării structurii chimice, prin apariția unor grupe fluorofore.

În tabela 20 se indică o serie de indicatori de fluorescență și după cum se poate vedea, unii dintre acești indicatori nu au un interval de viraj ci un punct de viraj, iar ceilalți au intervalul de viraj mai redus decît indicatorii de culoare de pH.

Se vede deci că unii indicatori de culoare sînt și fluorescenți (acidul rozolic, roșu-fenol, albastru-timol etc.). De asemenea, ca și în cazul indicatorilor de culoare, și între indicatorii fluorescenți sînt unii care au două intervale de viraj (chinina, β-naftolul etc.).

Funcționarea normală a unor indicatori de fluorescență este împiedicată în general de prezența în soluție a unor oxidanți (NO_2^-, NO_3^-) sau reducători (Cl^-, Br^-, J^-) și de aceea se va încerca pe o probă aparte modul de funcționare a indicatorului în aceleași condiții ca și proba de analizat.

3. Indicatori de adsorbție. Numărul acestor indicatori este foarte redus, totuși sînt interesanți și pot fi folosiți acolo unde ceilalți nu dau rezultate bune. Acești indicatori se folosesc în prezența sării unui metal care la un anumit pH precipită ca hidroxid, suport care adsoarbe indicatorul o dată cu schimbarea culorii. În general, intervalul de viraj este foarte mic

Scanned with OKEN Scanner

și corespunde cu variația de pH în care se formează o cantitate de hidroxid suficient de mare pe care să se fixeze indicatorul în cantitatea necesară pentru a putea fi observată.

Pentru a calcula valoarea de pH la care începe precipitarea hidroxidului, deci pH-ul de apariție a suportului indicatorului și la care acesta își schimbă culoarea, se consideră disocierea hidroxidului :

$$Me(OH)_n \rightleftharpoons Me^{n+} + nOH^-,$$

pentru care există produsul de solubilitate $S_{Me(OH)_n} = [Me^{n+}]\,[OH^-]^n$.

Deoarece $[OH^-] = \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}$, după înlocuire se obține :

$$[H^+] = \sqrt[n]{\frac{[Me^{n+}] \cdot P^n_{H_2O}}{S_{Me(OH)_n}}}.$$

Tabela 20

Indicatori de fluorescență

Indicatorul	Interval de viraj	Schimbarea fluorescenței	
		de la	la
Tetrabrom fluoresceina	0,0—0,3	incolor	galben-portocaliu
Benzo-flavina	0,3—1,4	galben	verde
Esculina	1,5	violet slab	albastru-intens
Albastru-timol	2,0	incolor	portocaliu strălucitor
β-Naftil-amina	2,8—4,4	incolor	violet
Acidul salicilic	2,5—4,0	incolor	albastru-negru
Flavina	2,4—4,0	incolor	galben-verzui
Acidul α-naftil-amin-4-sulfonic	3,0—4,0	incolor	violet
Chinina	3,8—4,0	albastru intens	violaceu slab
Fluoresceina	3,8—4,3	albastru	verde-intens
Eozina	3,9—4,4	incolor	galben-verzui
Diclor-fluoresceina	4,0—6,6	albastru	verde-intens
Acridina	4,85—4,95	verde intens	albastru violaceu
β-Naftol	6,0—8,0	incolor	albastru
Roșu-neutral	6,8	violet slab	portocaliu roșietic
Roșu-fenol	6,8—8,4	galben verzui	violet
Umbeliferona	6,6—8,0	incolor	verde-intens
β-Metil-umbeliferona	7,0	violet slab	albastru-intens
Azolitmina	7,0—8,0	incolor	albastru
Acidul rozolic	7,0—8,2	incolor	violet
Alizarin-sulfonatul de sodiu	8,0	galben	roșu-intens
β-Naftol	8,5— 9,5	violet slab	albastru-violaceu
Chinina	9,0	violaceu	incolor
Metil-esculentina	9,0—10,0	albastru	verde
Dibrom-dinitro-floureseeină	10,5—14,0	incolor	galben-portocaliu
Acidul α-naftionic	12 —13	galben strălucitor	galben-slab
Cotarmina	12,5	galben	albastru

Rezultă aşadar că, pentru un anumit suport, pH-ul de schimbare a culorii depinde de concentraţia sării metalice folosite. Prin folosirea diferitelor săruri şi în concentraţie diferită, se poate varia pH-ul de schimbarea culorii acestor indicatori.

Se consideră, de exemplu, că dintr-o soluţie de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ care conţine 0,5 g substanţă la 100 ml, se adaugă 2 picături (0,05 ml) la 20 ml. Soluţia va avea $[Mg^{2+}] = 6{,}14 \cdot 10^{-5}$ şi pentru începutul precipitării rezultă :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{6{,}14 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-28}}{5{,}5 \cdot 10^{-12}}} = 3{,}34 \cdot 10^{-11},\ pH = 10{,}48.$$

Schimbarea de culoare a indicatorului va avea loc desigur la un pH ceva mai mare (pH$\approx$11,00), deoarece abia în aceste condiţii, aşa cum s-a mai arătat, se formează o cantitate suficient de mare de $Mg(OH)_2$ necesară pentru viraj.

Iată cîteva sisteme de indicare din această categorie. Astfel este galbenul-tiazol (0,3 g indicator şi 0,5 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ în 100 ml alcool) care la pH $= 11{,}0 \pm 0{,}15$, trece de la galben la roşu, din cauza adsorbţiei pe $Mg(OH)_2$ care se formează la acest pH (se adaugă 2—4 picături pentru 20 ml soluţie).

Un alt indicator din această categorie este şi p-nitro-benzen-azorezorcina, care în prezenţă de Mg^{2+} la pH $= 11{,}0 \pm 0{,}15$, trece de la galben la albastru o dată cu adsorbţia sa pe hidroxidul de magneziu care se formează. Se foloseşte o soluţie de indicator, 10^{-3} m, într-o soluţie Na_2CO_3, $10^{-2}m$, din care se adaugă soluţiei de titrat 3—4 picături, precum şi 3—4 picături dintr-o soluţie care conţine 0,5 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ la 100 ml apă.

Cu ajutorul acestor indicatori se pot titra cu NaOH acizi care au $K \geqslant 10^{-8}$ cu o eroare de 0,2% şi chiar acizi care au $K = 10^{-9}$ cu o eroare $< 0{,}5\%$, dozări care sînt imposibile în prezenta indicatorilor obişnuiţi şi cu o asemenea exactitate. Se poate lucra cu NaOH puternic carbonatat. În prezenţă de Al^{3+}, Zn^{2+} şi Mn^{2+}, aceşti doi indicatori amintiţi mai sus nu se pot folosi, deoarece o dată cu formarea hidroxizilor acestor metale, indicatorul este adsorbit fără ca ulterior să mai aibă loc o schimbare de culoare.

Tot din această clasă de indicatori face parte şi fluoresceina şi eozina care se folosesc la dozarea acizilor tari cu NaOH în prezenţă de sare de Sn^{2+} sau Pb^{2+}. Soluţiei de HCl sau de H_2SO_4, în concentraţie mai mare decît $7 \cdot 10^{-2}$ n, i se adaugă 2—3 picături de soluţie 0,5% de fluoresceină (sarea de sodiu) sau de eozină (sarea de sodiu), precum şi 2—3 picături dintr-o soluţie 5% de $SnCl_2$. În momentul apariţiei hidroxidului de staniu (pH$\approx$5,5), soluţia se colorează de la verde închis la roşu-gălbui în cazul fluoresceinei şi de la roşu închis la violet în cazul eozinei.

Acidul azotic în concentraţie mai mare decît $5 \cdot 10^{-2}$ n se poate doza în prezenţă de $Pb(NO_3)_2$ (1 ml soluţie 0,5% pentru 20—40 ml soluţie), prin titrare cu NaOH, folosind fluoresceina sau eozina (3—4 picături soluţie 0,5% a sării de sodiu). Culoarea trece de la verde la galben în cazul fluoresce nei şi de la roşul la roz strălucitor în cazul eozinei, o dată cu adsorbţia pe $Pb(OH)_2$ care se formează la pH$\approx$5,5.

În concentrații mai mari decît $2 \cdot 10^{-1}$ *m*, acidul azotic se poate doza cu NaOH sau cu Na_2CO_3, folosind ca indicator fluoresceina în prezență de urme de $BiONO_3$. Culoarea trece de la verde închis la galben închis, spre galben roz.

4. Indicatori turbidimetrici. Acești indicatori se pot defini ca fiind acele substanțe care-și modifică brusc solubilitatea, respectiv stabilitatea la un anumit *p*H (scade sau crește). Acești indicatori sînt în general coloizi, respectiv sisteme coloidale, a căror stabilitate scade brusc la un anumit *p*H, cînd separîndu-se de faza lichidă, floculează și astfel pot servi pentru observarea sfîrșitului unei titrări prin neutralizare.

Pentru acest scop se folosesc mai ales săruri ale unor acizi slabi sau baze slabe, care în apă se compoartă ca ,,semicoloizi'' sau cum se mai spune ca electroliți coloizi și care au un ,,interval de viraj'' deosebit de mic, astfel încît se poate vorbi de un punct de viraj sau de un punct de floculare. Comportarea acestor indicatori ca semicoloizi se manifestă mai ales în apropierea punctului de floculare, cînd faza de dispersie înalt moleculară se află în echilibru cu faza de dispersie moleculară.

Transformarea, respectiv virajul unui asemenea indicator turbidimetric se poate reprezenta astfel:

$$\underset{\substack{\text{dispersie moleculară}\\ \text{(soluție limpede)}}}{n(Na^+ + I^-)} + n\,(H^+ + X^-) \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{dispersie înalt moleculară}\\ \text{(opalescență)}}}{(HI)_n} + n(Na^+ + X^-).$$

Tabela 21 prezintă o serie dintre acești indicatori turbidimetrici.

Tabela 21

Indicatori turbidimetrici

Indicatorul	Modul de întrebuințare pentru 25 ml	Interval de viraj	*p*H-ul de coagulare
Izonitrozo-acetil-*o*-amino-azobenzen	0,15 ml soluție alcoolică 1%	9,00— 9,23	9,00
p-Toluen-azo-izonitrozo-acetil-*o*-toluidină	0,25 ml soluție alcoolică 0,5%	9,24— 9,35	9,24
m-Toluen-azo-izonitrozo-acetil-*o*-toluidină	0,3 ml soluție alcoolică 1%	9,30— 9,40	9,30
Izonitrozo-acetil-*p*-amino-azobenzen	0,6 ml soluție alcoolică 1%	10,80—11,00	10,80
m-Toluen-azo-izonitrozo-acetil-*m*-toluidină	0,3 ml soluție alcoolică 1%	11,07—11,38	11,07
p-Toluen-azo-izonitrozo-acetil-*m*-toluidină	0,3 ml soluție alcoolică 1%	11,43—11,48	11,43
p-Toluen-azo-izonitrozo-acetil-*p*-toluidină	0,6 ml soluție alcoolică 1%	11,30—11,74	11,30

Scanned with OKEN Scanner

După cum se vede, unii dintre acești indicatori au pH-ul de floculare în domeniu puternic alcalin și se pot folosi pentru titrarea acizilor foarte slabi care au $K_a \approx 10^{-10}$, ca, de exemplu, acidul boric, fenolul, acidul arsenios, glicocolul, alanina etc.

Determinarea se face în modul următor : substanței solide sau soluției acidului de analizat, i se adaugă un exces dintr-o soluție de NaOH care se retitrează apoi cu HCl în prezența indicatorului care are pH-ul de opalescență cît mai aproape de pH-ul de hidroliză al sării alcaline a acidului slab. Nici un alt indicator de pH nu s-ar putea folosi pentru titrarea unor acizi atît de slabi ca cei menționați și de aceea utilizarea indicatorilor turbidimetrici lărgește mult domeniul de aplicații al analizei chimice.

i. Soluții de comparație (soluții tampon)

După cum se va vedea în capitolul care tratează despre neutralizarea acizilor slabi cu baze tari și, invers, dacă acidul, respectiv baza, sînt prea slabe, atunci variația pH-ului în jurul punctului de echivalență este foarte mică și utilizarea directă a indicatorilor ar aduce erori prea mari. În aceste cazuri, ca și la titrarea prin deplasare a sărurilor cu o hidroliză slabă, numai utilizarea amestecurilor de indicatori sau a soluțiilor de comparație poate ridica suficient de mult exactitatea titrării.

O soluție de comparație se poate defini în modul următor : este soluția care are același pH ca și soluția care se titrează, la punctul de echivalență, același volum cu aceasta, și care conține același număr de picături din soluția de indicator într-un vas identic și așezat în aceleași condiții pe masa de lucru, adică pe același fond și iluminat în mod identic. Se continuă titrarea pînă cînd culoarea soluției este identică cu aceea a soluției de comparație.

Soluțiile de comparație sînt soluții tampon, care se pot obține cu suficientă ușurință pentru un anumit pH. Se calculează care va fi pH-ul la echivalență în titrarea care se efectuează, după care se prepară soluția tampon care să aibă același pH ; se adaugă apoi indicatorul și se titrează.

Indicatorul se alege pe cît posibil astfel încît exponentul indicatorului (pK_{HI}) să fie cît mai aproape de pH-ul de echivalență în titrarea care se efectuează sau, cum se mai spune, cît mai aproape de exponentul de titrare. Dacă în tabelele cu indicatori nu este dat exponentul indicatorului (pK_{HI}), se va socoti ca fiind la mijlocul intervalului de viraj.

În tabelele 22, 23, 24 și 25 se dau o serie de soluții tampon cu valorile corespunzătoare ale pH-ului.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 22

Soluţii tampon citrat disodic şi HCl

Compoziţia amestecului		pH la 18°C	Compoziţia amestecului		pH la 18°C	Compoziţia amestecului		pH la 18°C
ml citrat 10^{-1} *m*	ml HCl 10^{-1} *n*		ml citrat 10^{-1} *m*	ml HCl 10^{-1} *n*		ml citrat 10^{-1} *m*	ml HCl 10^{-1} *n*	
0,0	10	1,04	4,5	5,5	3,36	7,0	3,0	4,45
1,0	9	1,17	4,75	5,25	3,53	8,0	2,0	4,65
2,0	8	1,42	5,0	5,0	3,69	9,0	1,0	4,83
3,0	7	1,93	5,5	4,5	3,95	9,5	0,5	4,89
3,33	6,67	2,27	6,0	4,0	4,16	10,0	0,0	4,96
4,0	6,0	2,97						

Tabela 23

Soluţii tampon acid citric şi Na_2HPO_4

Compoziţia amestecului		pH la 20°C	Compoziţia amestecului		pH la 20°C
ml acid citric 10^{-1} *m*	ml Na_2HPO_4 2.10^{-1} *m*		ml acid citric 10^{-1} *m*	ml Na_2HPO_4 2.10^{-1} *m*	
19,60	0,40	2,2	9,28	10,72	5,2
18,76	1,24	2,4	8,85	11,15	5,4
17,82	2,18	2,6	8,40	11,60	5,6
16,83	3,17	2,8	7,91	12,09	5,8
15,89	4,11	3,0	9,37	12,63	6,0
15,06	4,94	3,2	6,78	13,22	6,2
14,30	5,70	3,4	6,15	13,85	6,4
13,56	6,44	3,6	5,45	14,55	6,6
12,90	7,10	3,8	4,55	15,45	6,8
12,29	7,71	4,0	3,63	16,47	7,0
11,72	8,28	4,2	2,61	17,39	7,2
11,18	8,82	4,4	1,83	18,17	7,4
10,65	9,35	4,6	1,27	18,73	7,6
10,14	9,86	4,8	0,85	19,15	7,8
9,70	10,30	5,0	0,55	19,45	8,0

Tabela 24

Soluţii tampon de H_3BO_3 $10^{-1}m$ în KCl $10^{-1}m$ cu soluţie NaOH $10^{-1}m$. Se completează cu apă la 100 ml

Compoziţia amestecului		pH la 20° C	Compoziţia amestecului		pH la 20° C	Compoziţia amestecului		pH la 20° C
ml NaOH	ml H_3BO_3		ml NaOH	ml H_3BO_3		ml NaOH	ml H_3BO_3	
2,61	50	7,8	12,00	50	8,6	32,00	50	9,4
3,97	50	8,0	16,30	50	8,8	36,85	50	9,6
5,90	50	8,2	21,30	50	9,0	40,80	50	9,8
8,50	50	8,4	26,70	50	9,2	43,90	50	10,0

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 25

Soluții tampon din volume egale de H_3PO_4, CH_3COOH și H_3BO_3 cu soluție de NaOH și valorile corespunzătoare ale pH-ului (la 20°C)

La 100 ml soluție care conține volume egale de H_3PO_4 $4 \cdot 10^{-2}$ m, CH_3COOH $4 \cdot 10^{-2}$ m și H_3BO_2 $4 \cdot 10^{-2}$ m, se adaugă n ml soluție NaOH.

n ml NaOH $10^{-1}m$	pH	n ml NaOH $10^{-1}m$	pH	n ml NaOH $10^{-1}m$	pH	n ml NaOH $10^{-1}m$	pH
0,0	1,81	25,0	4,10	50,0	6,80	75,0	9,62
2,5	1,89	27,5	4,35	52,5	7,00	77,5	9,91
5,0	1,98	30,0	4,56	55,0	7,24	80,0	10,38
7,5	2,09	32,5	4,78	57,5	7,54	82,5	10,88
10,0	2,21	35,0	5,02	60,0	7,96	85,0	11,20
12,5	2,36	37,5	5,33	62,5	8,36	87,5	11,40
15,0	2,56	40,0	5,72	65,0	8,69	90,0	11,58
17,5	2,87	42,5	6,09	67,5	8,95	92,5	11,70
20,0	3,29	45,0	6,37	70,0	9,15	95,0	11,82
22,5	3,78	47,5	6,59	72,5	9,37	97,5	11,92

j. Alegerea indicatorului la titrarea prin neutralizare

La titrarea prin neutralizare, ca de altfel în orice titrare, indicatorul adăugat în soluție trebuie să-și schimbe culoarea cît mai aproape de punctul de echivalență, respectiv de pH-ul de echivalență. Principala dificultate constă în faptul că indicatorii de pH au, nu un punct de schimbare, ci un interval de schimbare, adică un interval de viraj.

Pentru a alege indicatorul, se procedează întîi la calculul pH-ului la punctul de echivalență, după care, în funcție de eroarea admisibilă, se calculează variația pH-ului în jurul punctului de echivalență. Astfel, dacă eroarea admisibilă este e%, se va calcula pH-ul pentru (100—e)% adaos de reactiv și pH-ul pentru (100+e)% adaos de reactiv. Se ia cazul concret în care $e = 1\%$; atunci se va calcula pH-ul pentru 99% adaos de reactiv și pentru 101% adaos de reactiv. Dacă $\Delta p\text{H} \geqslant 2$ unități de pH se va putea folosi oricare indicator obișnuit, cu condiția ca intervalul său de viraj să fie cuprins între cele două valori ale pH-ului corespunzătoare celor două momente ale titrării din jurul punctului de echivalență, momente hotărîte de eroarea admisibilă.

Titrarea va fi cu atît mai exactă cu cît $p\text{H}_{1/2}$-ul indicatorului va fi mai aproape de pH-ul de echivalență ($p\text{H}_{1/2}$ este p-Hul la care jumătate din cantitatea de indicator este transformată și se găsește la mijlocul intervalului de viraj).

În caz că nu se găsește un asemenea indicator, atunci va trebui ales un altul care are una dintre limitele intervalului de viraj cuprinsă între ele două valori ale pH-ului din jurul punctului de echivalență. Dacă, de exemplu, cele două valori ale pH-ului corespunzătoare pentru 99% și

101% (eroarea de 1%) sînt 7,8 şi 10,2, se vor putea folosi dintre indicatorii din tabela 14, în primul rînd albastrul-timol şi fenolftaleina, apoi acei care au limita superioară a intervalului de viraj cuprinsă între pH = 7,8 —10,2 (azolitmina, roşu-fenol, acidul rozolic, roşu-crezol, α-naftolftaleina, tropeolina 000), precum şi acei care au limita inferioară a intervalului de viraj cuprinsă între pH = 7,8 pînă la 10,2 (timolftaleina şi galben-alizarină).

Dacă una din limitele intervalului de viraj al indicatorului este prea aproape de unul din pH-urile din jurul punctului de echivalenţă (azolitmina, roşu-fenol, acidul rozolic, galben-alizarină), deoarece ochiul observă mai greu schimbarea de culoare la începutul, respectiv la sfîrşitul intervalului de viraj, mai ales pentru indicatorii bicolori, şansele de erori sînt mari. De aceea, cu cît aceste limite ale intervalului de viraj sînt mai în interiorul intervalului de pH din jurul punctului de echivalenţă (în funcţie de eroarea admisibilă), cu atît şansele ca să nu se depăşească eroarea admisibilă vor fi mai mari.

Dacă ΔpH < 2 unităţi de pH se vor folosi sau amestecuri de indicatori sau se va lucra cu soluţii de comparaţie. Dacă ΔpH = 1 — 2 unităţi de pH, se pot folosi indicatori obişnuiţi unicolori, la apariţia sau dispariţia culorii, cu condiţia ca una din limitele intervalului de viraj să fie aproximativ la mijlocul intervalului de pH din jurul punctului de echivalenţă. Astfel, dacă cele două valori ale pH-ului din jurul punctului de echivalenţă la neutralizarea unui acid sînt 7,5 — 9,0, se poate folosi fenolftaleina la apariţia culorii roz (pH = 8,2).

La neutralizarea acizilor slabi cu baze tari, se vor folosi numai indicatori care virează în mediu alcalin, deoarece sarea care rezultă la punctul de echivalenţă are hidroliză alcalină, iar la neutralizarea unei baze slabe cu un acid tare se vor folosi numai indicatori care virează în mediu acid, deoarece sarea care rezultă la punctul de echivalenţă are hidroliză acidă.

La neutralizarea unui acid tare cu o bază tare şi invers, se vor folosi indicatori care funcţionează la valori ale pH-ului cît mai aproape de pH-ul neutru, deoarece la punctul de echivalenţă rezultă o sare fără hidroliză (v. fig. 58—60 din Anexe).

k. Eroarea de titrare în titrimetria prin neutralizare

Prin eroare de titrare se înţelege eroarea datorită unui consum în minus sau în plus de reactiv din cauza schimbării culorii indicatorului la un pH înaintea sau după pH-ul de echivalenţă. Pentru calculul acestei erori, în titrimetria prin neutralizare se va lua în considerare totdeauna reacţia care are loc.

1. Titrarea acizilor tari monovalenţi cu baze tari. Dacă se titrează un acid tare de concentraţie echivalentă c_{HX}, cu o bază tare, iar indicatorul îşi schimbă culoarea la pH = pT, atunci la acest pH = pT,

$[HX]_{netitrat} = 10^{-pT}$. Notînd volumul de la începutul titrării cu V_1, iar la sfîrșitul titrării cu V_2, atunci cantitatea de acid HX netitrat va fi $\frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{1\,000}$ moli, în timp ce cantitatea inițială a fost de $\frac{V_1 \cdot c_{HX}}{1\,000}$ moli. Eroarea de titrare va fi deci:

$$E.T. = -100 \frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c_{HX}} \%.$$

Astfel, dacă se titrează HCl, de concentrație inițială $10^{-1}\ m$, și volumul este de 50 ml, cu NaOH, în prezență de metiloranj pînă la $pT = 4$, volumul final fiind de 75 ml, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100 \frac{75 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 10^{-1}} = -0{,}15\%.$$

Dacă se titrează în prezența unui indicator care-și schimbă culoarea în mediu alcalin, atunci va trebui să se ia în considerare excesul de bază, a cărei concentrație va fi $10^{-(14-pT)}$, iar eroarea va fi în plus, adică:

$$E.T. = +100 \frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c_{HX}} \% \qquad \text{(la 22 °C)}.$$

Astfel, dacă se titrează HCl (același exemplu) cu NaOH în prezență de fenolftaleină, pînă la roșu, $pT = 9$, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100 \frac{75 \cdot 10^{-(14-9)}}{50 \cdot 10^{-1}} = +0{,}015\%.$$

2. Titrarea bazelor tari monovalente cu acizi tari. Dacă indicatoru, își schimbă culoarea în mediu alcalin, eroarea de titrare va fi în minusl și anume:

$$E.T. = -100 \frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c_{NaOH}} \% \qquad \text{(la 22 °C)}.$$

Dacă, de exemplu se titrează NaOH de concentrație inițială $10^{-2}\ n$ cu HCl, pînă la $pT = 9$ (fenolftaleină), $V_1 = 100$ ml, $V_2 = 110$ ml, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100 \frac{110 \cdot 10^{-(14-pT)}}{100 \cdot 10^{-2}} = -0{,}11\%.$$

Pentru cazul cînd indicatorul își schimbă culoarea în mediu acid, eroarea va fi în plus:

$$E.T. = +100 \frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c_{NaOH}} \%.$$

Scanned with OKEN Scanner

În același exemplu, în prezență de metiloranj, $pT = 4$:

$$E.T. = +100\,\frac{110 \cdot 10^{-4}}{100 \cdot 10^{-2}} = +1{,}1\%.$$

3. Titrarea acizilor slabi monovalenți cu baze tari. Dacă indicatorul își schimbă culoarea la un pH mai mic decît pH-ul de echivalență, atunci în soluție a rămas acid care încă nu este neutralizat și molecule NaA, astfel încît:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \text{ de unde } \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{10^{-pT}}{K_a}.$$

Dacă acidul HA se găsea inițial în concentrație c_{HA}, în volumul V_1, iar la sfîrșitul titrării în volumul V_2, notînd cu $x = [HA]$ la pH $= p$T, atunci:

$$[A^-] = c_{HA} \cdot \frac{V_1}{V_2} - x$$

și deci:

$$\frac{x}{c_{HA}\frac{V_1}{V_2} - x} = \frac{10^{-pT}}{K_a}$$

de unde:

$$x = \frac{V_1 \cdot c_{HA} \cdot 10^{-pT}}{V_2(K_a + 10^{-pT})} = [HA],$$

adică în volumul V_2 ml sînt $\frac{V_1 \cdot c_{HA} \cdot 10^{-pT}}{1\,000(K_a + 10^{-pT})}$ moli.

Raportînd la cantitatea de $\frac{V_1 c_{HA}}{1\,000}$ moli care se găseau la începutul titrării, eroarea de titrare este:

$$E.T. = -100\,\frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}}\,\%.$$

La titrarea acidului acetic cu NaOH, de exemplu: $K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$, $c_{HA} = 10^{-1}\,m$, pT $= 8{,}0$, $V_1 = 50$ ml, $V_2 = 90$ ml, $t = 22\,°C$; la echivalență:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}75 \cdot 10^{-5}}{\frac{50}{90} \cdot 10^{-1}}} = 1{,}77 \cdot 10^{-9}$$

și pH $= 8{,}75$, și deci eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\,\frac{10^{-8}}{1{,}75 \cdot 10^{-5} + 10^{-8}} = -5{,}71 \cdot 10^{-2}\,\%.$$

Scanned with OKEN Scanner

În mod cu totul riguros, pentru calculul erorii de titrare, ar trebui ca din cantitatea de acid HA care se găsește în soluție la $pH = pT < pH$ de echivalență, să se scadă cantitatea de acid HA care rezultă din hidroliza sării NaA ($NaA + H_2O \rightleftharpoons HA + NaOH$), adică va trebui să se ia:

$$[HA]_{titrabil} = [HA]_{total} - [HA]_{hidr} = x - [HA]_{hidr}.$$

Cum:

$$[HA]_{hidr} = [NaOH] = [OH^-] = 10^{-(14-pT)},$$

rezultă:

$$[HA]_{titrabil} = x - 10^{-(14-pT)},$$

adică:

$$\frac{V_2}{1\,000}(x - 10^{-(14-pT)}) \text{ moli}$$

în V_2 ml, cantitate care raportată la $\frac{V_1 c_{HA}}{1\,000}$ moli care se găseau la începutul titrării, dă expresia erorii de titrare:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}} - \frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c_{HA}}\right)\%.$$

Astfel, în exemplul de mai sus, riguros se obține:

$$E.T. = -100\,(5{,}71 \cdot 10^{-4} - 1{,}8 \cdot 10^{-5})\% = -5{,}53 \cdot 10^{-2}\ \%.$$

Rezultă așadar că se poate neglija $[HA]_{hidr}$, mai ales pentru soluțiile nu prea diluate ($\sim 10^{-1} n$).

Dacă indicatorul își schimbă culoarea după punctul de echivalență ($pT > pH$ de echivalență), atunci pentru calculul erorii de titrare va trebui ca în prealabil să se calculeze excesul de NaOH.

La:

$$pH = pT > -\lg\sqrt{P_{H_2O}},\quad [OH^-] = 10^{-(14-pT)} = [NaOH].$$

Așadar în V_2 ml sînt $\frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{1\,000}$ moli de NaOH, cantitate care raportată la $\frac{V_1 \cdot c_{HA}}{1\,000}$ moli de acid HA existenți la începutul titrării, reprezintă o eroare de:

$$E.T. = +100\,\frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c_{HA}}\ \%.$$

Astfel, dacă în exemplul de mai sus se titrează nu pînă la $pH = 8{,}0$, ci pînă la $pH = 10{,}0$, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100\,\frac{90 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 10^{-1}} = +1{,}8 \cdot 10^{-1}\ \%.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru calculul riguros al erorii de titrare va trebui să se ia :

$$[NaOH]_{titrabil} = [NaOH]_{total} - [NaOH]_{hidr} = 10^{-(14-pT)} - [NaOH]_{hidr}.$$

Pentru a calcula $[NaOH]_{hidr} = x$, se va considera expresia constantei de hidroliză, adică :

$$K_h = \frac{[HA]\,[NaOH]}{[NaA]} = \frac{x \cdot 10^{-(14-pT)}}{\frac{V_1 c_{HA}}{V_2}} = \frac{V_2 \cdot x \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c_{HA}} = \frac{P_{H_2O}}{K_a},$$

de unde :

$$x = \frac{V_1 \cdot c_{HA} \cdot P_{H_2O}}{V_2 K_a \cdot 10^{-(14-pT)}}.$$

Prin urmare, în V_2 ml sînt :

$$\left(\frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{1\,000} - \frac{V_1 \cdot c_{HA} \cdot P_{H_2O}}{1\,000\,K_a \cdot 10^{-(14-pT)}}\right) \text{ moli},$$

cantitate care raportată la $\frac{V_1 \cdot c_{HA}}{1\,000}$ moli, care se găseau la începutul titrării, dă expresia erorii de tirare :

$$E.T. = +100\left(\frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c_{HA}} - \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot 10^{-(14-pT)}}\right)\%.$$

Pentru exemplul de mai sus, riguros, se obţine :

$$E.T. = +100\,(1{,}8 \cdot 10^{-3} - 5{,}71 \cdot 10^{-6})\% \approx +1{,}8 \cdot 10^{-1}\,\%.$$

Rezultă deci că numai la titrarea acizilor foarte slabi ($K_a < 10^{-8}$), are sens să se folosească formula riguroasă.

Pentru calculul erorii la titrarea acizilor slabi cu baze tari, în cazul cînd $pT > p$H-ul de echivalenţă se poate proceda şi altfel.

Deoarece curba de titrare este simetrică în jurul punctului de „schimbare", care practic corespunde cu punctul de echivalenţă, rezultă că la $pT = pH_{echivalenţă} + \Delta pH$, eroarea va fi în plus şi egală cu eroarea la $pT = pH_{echivalenţă} - \Delta pH$, cînd eroarea va fi în minus şi al cărei mod de calculare riguros, deci ţinînd seama de hidroliză, a fost expus.

Astfel, în cazul exemplului de mai sus, titrînd pînă la $pT = 9{,}50 = 8{,}75 + 0{,}75$, eroarea va fi în plus şi egală cu eroarea corespunzătoare titrării pînă la $pT = 8{,}75 - 0{,}75 = 8{,}0$, unde în mod riguros $E.T. = -5{,}53 \cdot 10^{-2}\,\%$. Aşadar, la $pT = 9{,}50$, $E.T. = +5{,}53 \cdot 10^{-2}\,\%$.

4. Titrarea bazelor slabe monovalente cu acizi tari. Pînă la punctul de echivalenţă :

$$\frac{[BOH]}{[B^+]} = \frac{[OH^-]}{K_b}$$

și urmînd aceleași raționamente ca și la titrarea acizilor slabi cu baze tari, pentru eroarea de titrare se va obține următoarea formulă:

$$E.T. = -100 \frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}} \%.$$

Astfel la neutralizarea amoniacului ($K_b = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$) cu HCl la $p\mathrm{H} = 6$, $V_1 = 50$ ml, $V_2 = 90$ ml, $c_{\mathrm{BOH}} = 10^{-1}\, m$, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100 \frac{10^{-8}}{1{,}79 \cdot 10^{-5} + 10^{-8}} = -5{,}58 \cdot 10^{-2} \%.$$

În mod cu totul riguros, pentru calculul erorii de titrare ar trebui ca din cantitatea de BOH, care se găsește în soluție la $p\mathrm{H} = p\mathrm{T} > p\mathrm{H}$-ul de echivalență, să se scadă cantitatea de bază BOH care rezultă din hidroliza sării BX($\mathrm{BX} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{BOH} + \mathrm{HX}$).

Urmărind în continuare aceleași raționamente ca și la titrarea acizilor slabi, pentru eroarea de titrare se va obține următoarea formulă:

$$E.T. = -100 \left(\frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}} - \frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c_{\mathrm{BOH}}} \right) \%.$$

Astfel, în exemplul de mai sus, valoarea corectă a erorii de titrare va fi:

$$E.T. = -100\,(5{,}58 \cdot 10^{-4} - 1{,}8 \cdot 10^{-5})\,\% = 5{,}40 \cdot 10^{-2}\,\%.$$

Rezultă așadar că se poate neglija $[\mathrm{BOH}]_{hidr}$, mai ales pentru soluțiile nu prea diluate ($\approx 10^{-1}\, m$).

Dacă indicatorul își schimbă culoarea după punctul de echivalență deci dacă $p\mathrm{T} < p\mathrm{H}$ de echivalență, eroarea de titrare se calculează prin formula:

$$E.T. = +100 \frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c_{\mathrm{BOH}}} \%.$$

Astfel, pentru o titrare a amoniacului pînă la $p\mathrm{H} = 4{,}0$, $V_1 = 50$ ml, $V_2 = 80$ ml,

$$E.T. = +100 \frac{80 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 10^{-1}} = +1{,}6 \cdot 10^{-1} \%.$$

Considerînd relația: $[\mathrm{HX}]_{titrabil} = [\mathrm{HX}]_{total} - [\mathrm{HX}]_{hidr}$, folosind și în acest caz aceleași raționamente ca și în cazul titrării acizilor slabi, pentru eroarea de titrare se obține următoarea expresie:

$$E.T. = +100 \left(\frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c_{\mathrm{BOH}}} - \frac{P_{\mathrm{H_2O}}}{K_b \cdot 10^{-pT}} \right) \%.$$

Pentru exemplul de mai sus, valoarea corectă a erorii de titrare va fi:

$$E.T. = +100\,(1{,}6\cdot10^{-3} - 5{,}58\cdot10^{-6})\,\% \approx +1{,}6\cdot10^{-1}\,\%.$$

Rezultă deci că numai la titrarea bazelor foarte slabe ($K_b < 10^{-8}$) are sens să se folosească formula riguroasă.

5. Titrarea acizilor polivalenți. Se consideră titrarea acidului bivalent H_2A, de concentrație inițială c, în volumul V_1, iar la sfîrșitul titrării volumul este V_2. Dacă indicatorul își schimbă culoarea la pH < pH-ul de echivalență (înaintea punctului de echivalență), atunci în soluție sînt molecule NaHA și H_2A. Plecînd de la:

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[HA^-]}{[H_2A]},$$

și deoarece $[HA^-] = [NaHA] = \frac{V_1 \cdot c}{V_2}$, după înlocuire, rezultă

$$[H_2A] = \frac{V_1 \cdot c \cdot 10^{-pT}}{V_2 \cdot K_1},$$

adică în V_2 ml sînt $\frac{V_1 \cdot c \cdot 10^{-pT}}{1\,000 \cdot K_1}$ moli H_2A netitrat, cantitate care față de $\frac{V_1 \cdot c}{1\,000}$ moli H_2A cît era la începutul titrării, reprezintă o eroare de:

$$E.T. = -100\,\frac{10^{-pT}}{K_1}\,\%.$$

În cazul titrării acidului carbonic cu NaOH, sau al carbonatului cu HCl, pînă la pH = 8, deoarece $K_1 = 3{,}72\cdot10^{-7}$, $K_2 = 5{,}73\cdot10^{-11}$.

$$E.T. = -100\,\frac{10^{-8}}{3{,}72\cdot10^{-7}} = -2{,}69\%,$$

respectiv +2,69% dacă se titrează Na_2CO_3 cu HCl.

Și în acest caz, pentru un calcul riguros al erorii de titrare trebuie ca din cantitatea totală de acid H_2A existentă la pH = pT, să se scadă aceea care provine din hidroliza sării NaHA, după reacția:

$$NaHA + H_2O \rightleftharpoons H_2A + NaOH$$
$$NaOH + NaHA \rightleftharpoons Na_2A + H_2O,$$

adică de fapt are loc următoarea reacție de hidroliză:

$$2\,NaHA \rightleftharpoons Na_2A + H_2A.$$

Scanned with OKEN Scanner

Din hidroliză rezultă deci cantități egale de acid H_2A și de sare Na_2A, respectiv de A^{2-}. Deoarece:

$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad \text{și} \quad K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]},$$

se obține:

$$[H_2A][A^{2-}] = [HA^-]^2 \cdot \frac{K_2}{K_1} = \left(\frac{V_1 \cdot c}{V_2}\right)^2 \cdot \frac{K_2}{K_1}.$$

Înlocuind pe $[H_2A]$ cu valoarea sa dedusă anterior, adică cu $\frac{V_1 \cdot c \cdot 10^{-pT}}{V_2 K_1}$, se va obține: $[A^{2-}] = \frac{V_1 \cdot c \cdot K_2}{V_2 \cdot 10^{-pT}} = [H_2A]$, care rezultă din hidroliza NaHA la $pH = pT$, deci în V_2 ml sînt $\frac{V_1 \cdot c \cdot K_2}{1\,000 \cdot 10^{-pT}}$ moli.

Cantitatea titrabilă de H_2A la $pH = pT$ va fi deci:

$$\frac{V_1 \cdot c \cdot 10^{-pT}}{1\,000 \cdot K_1} - \frac{V_1 \cdot c \cdot K_2}{1\,000 \cdot 10^{-pT}} = \frac{V_1 c}{1\,000}\left(\frac{10^{-pT}}{K_1} - \frac{K_2}{10^{-pT}}\right),$$

cantitate care raportată la $\frac{V_1 c}{1\,000}$ moli H_2A cît era inițial, duce pentru eroarea de titrare la următoarea formulă riguroasă:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-pT}}{K_1} - \frac{K_2}{10^{-pT}}\right)\%.$$

Astfel, în exemplul de mai sus, eroarea de titrare calculată în mod cu totul riguros va fi:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-8}}{3{,}72 \cdot 10^{-7}} - \frac{5{,}73 \cdot 10^{-11}}{10^{-8}}\right) = -2{,}12\%,$$

dacă se titrează acidul carbonic pînă la $pH = 8$ și $+2{,}12\%$ dacă se titrează $Na_2CO_3 (K_2CO_3)$ pînă la $pH = 8$.

Dacă se titrează un acid tribazic pînă la treapta a doua, atunci formula simplificată pentru calculul erorii de titrare va fi:

$$E.T. = -100\,\frac{10^{-pT}}{K_2}\,\%,$$

iar formula riguroasă va fi:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-pT}}{K_2} - \frac{K_3}{10^{-pT}}\right)\%.$$

În acest caz s-a admis că hidroliza sării NaH_2A este complet împiedicată și deci că are loc numai hidroliza sării Na_2HA.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel pentru titrarea acidului fosforic cu NaOH pînă la fosfat secundar, sau a fosfatului terţiar cu HCl, pînă la pH = 8,5, eroarea de titrare va fi :

$$E.T. = -100\frac{10^{-8,5}}{6,23\cdot 10^{-8}} = -5,08\%, \text{ respectiv } +5,08\%,$$

sau riguros :

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-8,5}}{6,23\cdot 10^{-8}} - \frac{1,3\cdot 10^{-12}}{10^{-8,5}}\right) = -5,04\%,$$

respectiv $+5,04\%$.

Dacă indicatorul îşi schimbă culoarea la pH > pH-ul de echivalenţă, în soluţie sînt ioni A^{2-} formaţi pe seama excesului de NaOH, astfel încît numărul de ioni A^{2-} va fi egal cu numărul de moli de NaOH adăugaţi în exces (nu se ia în considerare hidroliza).

Pentru a calcula $[A^{2-}]$, se consideră treapta a doua de disociaţie a acidului :

$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]},$$

de unde :

$$[A^{2-}] = K_2\frac{[HA^-]}{[H^+]} = K_2\frac{V_1\cdot c}{V_2\cdot 10^{-pT}},$$

adică în V_2 ml sînt $\frac{V_1\cdot c\cdot K_2}{1\,000\cdot 10^{-pT}}$ moli. Eroarea de titrare va fi deci :

$$E.T. = +100\frac{K_2}{10^{-pT}}\%.$$

De exemplu, dacă se titrează acidul carbonic, respectiv $Na_2CO_3(K_2CO_3)$ pînă la pH = 9,0, eroarea de titrare va fi :

$$E.T. = +100\frac{5,73\cdot 10^{-11}}{10^{-9}} = +5,73\%, \text{ respectiv } -5,73\%.$$

Pentru calculul riguros al erorii de titrare, va trebui ca din cantitatea de A^{2-} să se scadă cantitatea de A^{2-} care rezultă de pe urma hidrolizei la pH = pT > pH-ul de echivalenţă.

Din reacţia de hidroliză :

$$2NaHA \rightleftharpoons Na_2A + H_2A,$$

rezultă că se vor forma cantităţi egale de H_2A şi Na_2A şi deoarece, cum s-a arătat, concentraţia totală de A^{2-} va fi :

$$[A^{2-}] = \frac{V_1\cdot c\cdot K_2}{V_2\cdot 10^{-pT}},$$

adică în V_2 ml sînt $\frac{V_1 \cdot c \cdot K_2}{1\,000 \cdot 10^{-pT}}$ moli, după înlocuire în formula

$$[H_2A][A^{2-}] = [HA^-]^2 \frac{K_2}{K_1} = \left(\frac{V_1 \cdot c}{V_2}\right)^2 \cdot \frac{K_2}{K_1},$$

se obține:

$$[H_2A] = \frac{V_1 \cdot c \cdot 10^{-pT}}{V_2 \cdot K_1} = [A^{2-}],$$

care rezultă din hidroliza NaHA, adică în V_2 ml sînt $\frac{V_1 \cdot c \cdot 10^{-pT}}{1\,000 \cdot K_1}$ moli. Prin urmare cantitatea de A^{2-} care s-a format pe seama excesului de NaOH va fi:

$$\frac{V_1 \cdot c \cdot K_2}{1\,000 \cdot 10^{-pT}} - \frac{V_1 \cdot c \cdot 10^{-pT}}{1\,000 \cdot K_1} = \frac{V_1 \cdot c}{1\,000}\left(\frac{K_2}{10^{-pT}} - \frac{10^{-pT}}{K_1}\right) \text{ moli.}$$

Raportînd la cantitatea inițială de H_2A de $\frac{V_1 \cdot c}{1\,000}$ moli, eroarea de titrare va fi (riguros):

$$E.T. = +100\left(\frac{K_2}{10^{-pT}} - \frac{10^{-pT}}{K_1}\right)\%.$$

În exemplul de mai sus la neutralizarea acidului carbonic cu NaOH pînă la pH = 9,0, în mod riguros, eroarea va fi:

$$E.T. = +100\left(\frac{5{,}73 \cdot 10^{-11}}{10^{-9}} - \frac{10^{-9}}{3{,}72 \cdot 10^{-7}}\right) = +3{,}04\%,$$

respectiv —3,04%, dacă se titrează Na_2CO_3 cu HCl (pînă la pH = 9,0).

Dacă se titrează un acid tribazic pînă la Na_2HA și pT > pH-ul de echivalență, atunci eroarea de titrare este:

$$E.T. = +100\left(\frac{K_3}{10^{-pT}}\right)\%,$$

respectiv, în mod riguros:

$$E.T. = +100\left(\frac{K_3}{10^{-pT}} - \frac{10^{-pT}}{K_2}\right)\%.$$

De exemplu, la titrarea acidului fosforic cu NaOH pînă la pH = 10,0, sau Na_3PO_4 cu HCl pînă la același pH, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100\frac{1{,}3 \cdot 10^{-12}}{10^{-10}} = +1{,}3\%, \text{ respectiv } -1{,}3\%.$$

Scanned with OKEN Scanner

Riguros :

$$E.T.= +100\left(\frac{1,3\cdot 10^{-12}}{10^{-10}} - \frac{10^{-10}}{6,23\cdot 10^{-8}}\right) = +1,14\%,$$

respectiv $-1,14\%$.

6. Titrarea bazelor polivalente. Pentru titrarea bazelor polivalente, în cazul cînd indicatorul îşi schimbă culoarea la $pT > pH$-ul de echivalenţă, eroarea de titrare va fi dată de formula (aproximativă) :

$$E.T.= -100\frac{10^{-(14-pT)}}{K_1}\%,$$

sau formula riguroasă :

$$E.T.= -100\left(\frac{10^{-(14-pT)}}{K_1} - \frac{K_2}{10^{-(14-pT)}}\right)\%.$$

Astfel, pentru titrarea chininei ($K_1 = 1,0\cdot 10^{-6}$, $K_2 = 1,35\cdot 10^{-10}$) cu HCl la $pT = 6,5$ (la echivalenţă $pH = 6,07$) :

$$E.T.= -100\frac{10^{-7,5}}{10^{-6}} = -3,16\%,$$

sau riguros :

$$E.T.= -100\left(\frac{10^{-7,5}}{10^{-6}} - \frac{1,35\cdot 10^{-10}}{10^{-7,5}}\right) = -2,73\%.$$

Dacă titrarea bazelor polivalente se conduce pînă la un $pH < pH$-ul de echivalenţă, eroarea de titrare va fi dată de formula (aproximativă) :

$$E.T.= +100\frac{K_2}{10^{-(14-pT)}}\%,$$

sau formula riguroasă :

$$E.T.= +100\left(\frac{K_2}{10^{-(14-pT)}} - \frac{10^{-(14-pT)}}{K_1}\right)\%.$$

De exemplu, pentru aceeaşi titrare, dar condusă pînă la $pT = 5,5$:

$$E.T.= +100\frac{1,35\cdot 10^{-10}}{10^{-8,5}} = +4,27\%,$$

sau riguros :

$$E.T.= +100\left(\frac{1,35\cdot 10^{-10}}{10^{-8,5}} - \frac{10^{-8,5}}{10^{-6}}\right) = +3,95\%.$$

Scanned with OKEN Scanner

B. Acidimetria

a. Stabilirea titrului unei soluții 10^{-1} *n* de hidroxid de sodiu

Pentru dozarea acizilor tari și slabi, precum și a sărurilor cu hidroliză acidă, se folosește o soluție titrată de NaOH sau de KOH.

Soluția de NaOH sau KOH trebuie să fie liberă de carbonat, deoarece la titrarea acizilor, acidul carbonic care rezultă poate influența schimbarea de culoare a indicatorilor cu intervalul de viraj în domeniul alcalin.

Pentru a preveni carbonatarea soluției de NaOH, aceasta se păstrează în sticle pe care se află montată biureta (fig. 10) și la care deschiderile pentru pătrunderea aerului în decursul operațiilor de umplere și de evacuare a soluției sînt prevăzute cu tuburi de calce sodată care reține bioxidul de carbon.

O soluție de NaOH, practic liberă de carbonat, se prepară în modul următor : se cîntărește o cantitate de 5—6 g NaOH care se spală repede de 3—4 ori cu apă distilată în scopul îndepărtării stratului de carbonat de la suprafață, după care se aduce în sticla cu biureta automată, prin care s-a trecut în prealabil timp de o jumătate pînă la o oră un curent de aer lipsit de CO_2, și se completează cu apă pînă la umplere. Se montează biureta, se omogenizează soluția prin agitare și apoi se stabilește titrul cu ajutorul unei substanțe etalon.

O soluție de NaOH, complet lipsită de carbonat, se prepară plecînd de la sodiu metalic (adus în fire subțiri cu ajutorul unei prese de sodiu) care se dizolvă în alcool fierbinte, formînd alcoolat de sodiu și hidrogen care se degajă, după reacția :

$$2Na + 2C_2H_5OH = 2C_2H_5ONa + H_2.$$

Se adaugă apoi apă fiartă (liberă de CO_2) și prin hidroliză rezultă hidroxid de sodiu :

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH + NaOH.$$

Se aduce soluția la 80—90°C pentru îndepărtarea alcoolului, după care se trece în sticla biuretei și prin adăugare de apă distilată proaspăt fiartă se aduce la normalitatea dorită, urmînd ca apoi să se stabilească titrul.

Toate aceste operații se execută într-un curent de aer lipsit de bioxid de carbon.

Pentru stabilirea titrului soluției de NaOH se pot folosi mai multe substanțe etalon, și anume :

— *Acidul oxalic* $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; greutatea echivalentă 63,034.

Acidul oxalic se neutralizează cu NaOH pînă la oxalat neutru după reacția :

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH = Na_2C_2O_4 + 2H_2O.$$

Întrucît pentru acidul oxalic $K_2 = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$ la 22°C,

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6{,}1 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 2{,}47 \cdot 10^{-9} \text{ şi } pH = 8{,}61.$$

Se va folosi deci un indicator din domeniul alcalin, şi anume fenolftaleină (la roz), albastru-timol (la albăstrui) sau tropeolina 000 (la roz-roşiatic).

Se cîntăresc 0,20—0,25 g acid oxalic, se dizolvă într-un flacon în 30—40 ml apă proaspăt fiartă şi se titrează la rece în prezenţă de fenolftaleină pînă la slab roz cu soluţia de NaOH liberă de carbonat, sau la 80—90°C, dacă soluţia de NaOH este carbonatată, în scopul îndepărtării bioxidului de carbon. În cazul unei soluţii de NaOH carbonatat, se poate titra la rece în prezenţă de fenolftaleină pînă la roz, apoi se aduce aproape de fierbere şi se continuă titrarea pînă la roz slab, persistent, după prealabila răcire a soluţiei.

Dacă la titrarea la rece, soluţia o dată adusă la roz, se va decolora după 1—2 min, aceasta poate fi un indiciu al carbonatării hidroxidului, deoarece CO_2 format cu viteză mare, se hidratează cu viteză mai redusă: $CO_2 + H_2O \; H_2 \rightleftharpoons CO_3$, şi astfel acidului carbonic ce se formează între timp i se datoreşte decolorarea soluţiei.

La 22°C, am văzut că în soluţia de oxalat disodic, $pH = 8{,}61$, deci la roz fenolftaleină. La 100°C, $P_{H_2O} = 7{,}4 \cdot 10^{-13}$ şi

$$[H^+] = \sqrt{\frac{7{,}4 \cdot 10^{-13} \cdot 6{,}1 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 2{,}11 \cdot 10^{-8} \text{ şi } pH = 7{,}68,$$

adică în afara intervalului de viraj al fenolftaleinei, care la această temperatură (100°C) are intervalul de viraj între $pH = 8{,}1$ şi $pH = 9{,}0$. Aşadar soluţia se poate decolora la încălzire şi din acest motiv.

Titrul soluţiei de NaOH va fi:

$$T = \frac{a \cdot 40{,}005}{n \cdot 63{,}034},$$

n care a reprezintă g acid oxalic cîntărit şi n reprezintă ml soluţie NaOH titrată.

Acidul oxalic se poate obţine din comerţ suficient de pur pentru scopuri analitice.

Titrul stabilit, după cum s-a arătat, include alcalinitatea totală a soluţiei de NaOH, deci atît NaOH cît şi Na_2CO_3 (impuritate) pînă la H_2CO_3. De aceea, în mod evident, la titrarea cu o asemenea soluţie de NaOH se va utiliza un indicator al cărui viraj corespunde epuizării întregei alcalinităţi. Prin urmare, cu o asemenea soluţie nu se pot titra acizi tari în prezenţă de fenolftaleină, cînd (la $pH \approx 9$) numai jumătate din alcalinitatea carbonatului de sodiu, care impurifică soluţia, a fost angajată în reacţia: $Na_2CO_3 + HX = NaHCO_3 + NaX$, (v. titrarea amestecului NaOH + + Na_2CO_3).

— *Biiodatul de potasiu*, $KH(JO_3)_2$, greutatea echivalentă 389,95, are avantajul că se găsește în comerț în stare suficient de pură pentru a putea fi folosit ca substanță etalon și apoi din cauză că are o greutate echivalentă mare, se vor cîntări cantități de 0,5—1,0 g, la care eroarea de cîntărire nu mai prezintă importanță. Se cîntărește deci 0,5—1,0 g substanță, se dizolvă în 30—40 ml apă și în prezență de fenolftaleină, de metiloranj sau de roșu-metil, se titrează cu soluția de NaOH.

Titrul soluției de NaOH va fi:

$$T = \frac{a \cdot 40{,}005}{n \cdot 389{,}95}.$$

— *Acidul o-clor-benzoic*, $C_6H_4ClCOOH$, greutatea echivalentă 156,567, a fost introdus în analiza volumetrică de către I. Murgulescu și V. Alexa. Are avantajul unei greutăți echivalente ridicate, ceea ce înlătură în mod practic eroarea de cîntărire.

Se cîntăresc 0,3—0,6 g substanță și, după dizolvare în 7—15 ml alcool, se diluează cu 12—24 ml apă, astfel încît soluția să fie aproximativ 10^{-1} n. Se titrează apoi cu soluția de NaOH în prezența roșului-metil pînă aproape de viraj (trecerea de la roșu spre galben). Se aduce la fierbere pentru îndepărtarea bioxidului de carbon, se răcește și se continuă titrarea pînă la galben persistent.

Titrul soluției de NaOH va fi:

$$T = \frac{a \cdot 40{,}005}{n \cdot 156{,}567}.$$

b. Neutralizarea acizilor tari cu baze tari. Curba de titrare

Pentru calculul curbei de titrare, se consideră acidul tare (HCl, H_2SO_4, HNO_3) inițial în concentrație 1 m, iar soluția de NaOH de asemenea în concentrație 1 m; temperatura este 22 °C[1].

La începutul titrării $[HCl] = 1$ și $pH = 0$.

Pentru 10% acid neutralizat, rămîn 0,9 mol HCl în 1000 + 100 = = 1100 ml soluție și deci $[HCl] = 8{,}18 \cdot 10^{-1}$, iar $pH = 0{,}09$.

Pentru 100% acid neutralizat, $[H^+] = \sqrt{P_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}}$ și $pH = 7{,}00$.

Pentru 0,1% exces de NaOH 1 m, $[NaOH] = 5{,}00 \cdot 10^{-4}$, $pOH = = 3{,}30$ și $pH = 10{,}70$.

Pentru 1% exces de NaOH 1 m, $[NaOH] = 4{,}98 \cdot 10^{-3}$, $pOH = 2{,}30$ și $pH = 11{,}70$.

[1] În cele ce urmează (titrimetria prin neutralizare), dacă nu se face o specificație suplimentară, ori de cîte ori se va calcula curba de titrare, se presupune că soluția cu care se titrează este de aceeași concentrație cu soluția care se titrează și la temperatura de 22°C.

În tabela 26 sînt indicate valorile pH-ului pentru diferite momente ale titrării acizilor tari în soluţii de concentraţii diferite, pentru temperatura de 22°C, iar în figura 16 sînt reprezentate curbele corespunzătoare (curbele continue).

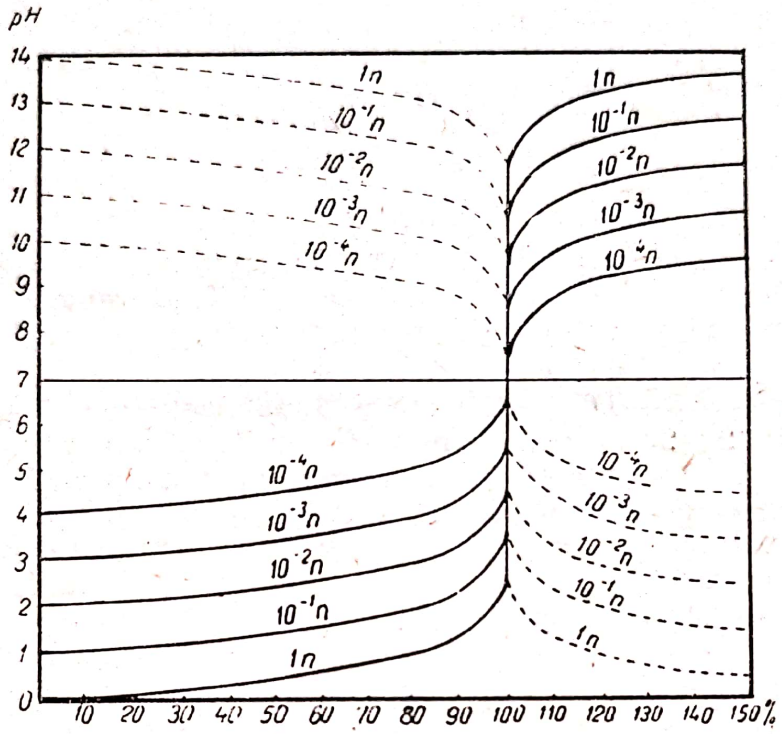


Fig. 16. Valorile pH-ului pentru diferite momente şi concentraţii de titrare cu NaOH a acizilor tari la temperatura de 22°C.

Tabela 26

Titrarea unui acid tare cu NaOH la 22°C

Concentraţia acidului tare	pH										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
1 n	0,00	0,09	0,48	1,28	2,30	3,30	7,00	10,70	11,70	12,68	13,30
10^{-1} n	1,00	1,09	1,48	2,28	3,30	4,30	7,00	9,70	10,70	11,68	12,30
10^{-2} n	2,00	2,09	2,48	3,28	4,30	5,30	7,00	8,70	9,70	10,68	11,30
10^{-3} n	3,00	3,09	3,48	4,28	5,30	6,30	7,00	7,70	8,70	9,68	10,30
10^{-4} n	4,00	4,09	4,48	5,28	6,30	7,00	7,00	7,00	7,70	8,68	9,30

În tabela 27 sînt indicate valorile variaţiei pH-ului în jurul punctului de echivalenţă, ΔpH, pentru eroarea de ± 1% şi ± 0,1%.

Dacă titrarea se efectuează la 100°C, valorile pH-ului la punctul de echivalenţă şi după punctul de echivalenţă se modifică, deoarece produsul ionic al apei creşte. La punctul de echivalenţă, întrucît $P_{H_2O} = 7{,}4 \cdot 10^{-13}$, $[H^+] = 8{,}60 \cdot 10^{-7}$ şi pH = 6,07.

Tabela 27

Variația *p*H-ului în jurul punctului de echivalență (la 22°C)

Concentrația acidului tare	ΔpH		Concentrația acidului tare	ΔpH	
	$e=\pm1\%$	$e=\pm0{,}1\%$		$e=\pm1\%$	$e=\pm0{,}1\%$
$1n$	9,40	7,40	$10^{-3}n$	3,40	1,40
$10^{-1}n$	7,40	5,40	$10^{-4}n$	1,40	0
$10^{-2}n$	5,40	3,40			

În tabela 28 sînt indicate valorile *p*H-ului pentru diferite momente ale titrării în soluții de concentrații diferite, pentru temperatura de 100°C, iar în figura 17 sînt reprezentate curbele corespunzătoare (curbele continue)

Tabela 28

Titrarea unui acid tare cu NaOH la 100°C

Concentrația acidului tare	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
$1n$	0,00	0,09	0,48	1,28	2,30	3,30	6,07	8,84	9,84	10,81	11,43
$10^{-1}n$	1,00	1,09	1,48	2,28	3,30	4,30	6,07	7,84	8,84	9,81	10,43
$10^{-2}n$	2,00	2,09	2,48	3,28	4,30	5,30	6,07	6,84	7,84	8,81	9,43
$10^{-3}n$	3,00	3,09	3,48	4,28	5,30	6,07	6,07	6,07	6,84	7,81	8,43
$10^{-4}n$	4,00	4,09	4,48	5,28	6,07	6,07	6,07	6,07	6,07	6,81	7,43

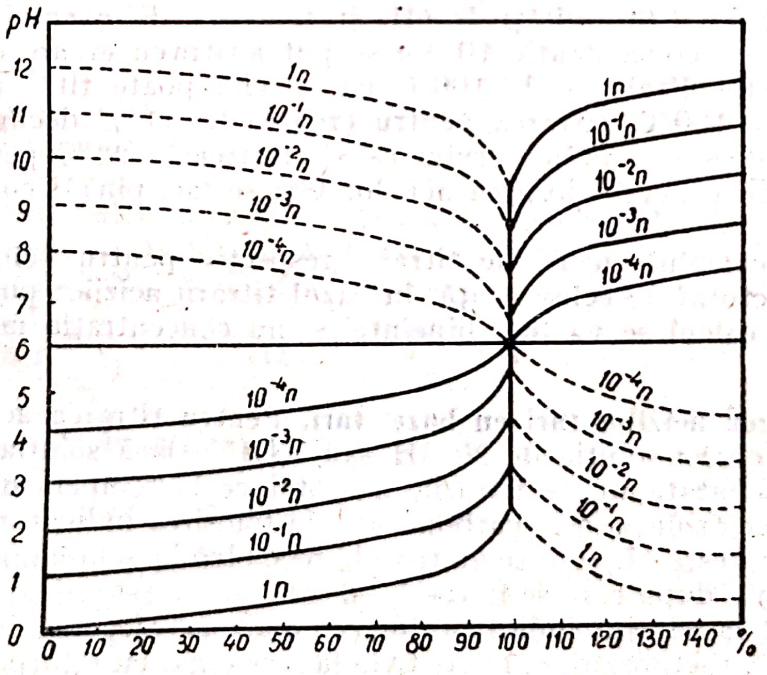


Fig. 17. Valorile *p*H-ului pentru diferite momente și concentrații ale titrării la 100°C a acizilor tari cu NaOH.

În tabela 29 sînt indicate valorile variației pH-ului în jurul punctului de echivalență, ΔpH, pentru eroarea de $\pm 1\%$ și $\pm 0{,}1\%$.

Tabela 29

Variația pH-ului în jurul punctului de echivalență (la 100°C)

Concentrația acidului tare	ΔpH		Concentrația acidului tare	ΔpH	
	$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$		$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$
$1n$	7,54	5,54	$10^{-3}n$	1,54	0,0
$10^{-1}n$	5,54	3,54	$10^{-4}n$	0,00	0,0
$10^{-2}n$	3,54	1,54			

După valorile pH-ului corespunzătoare pentru 99% și 101% (eroarea $\pm 1\%$) și pentru 99,9% și 100,1% (eroarea $\pm 0{,}1\%$), se poate alege indicatorul (v. alegerea indicatorului). Anume, pentru titrarea acidului care are $c = 1\ n$, cu eroarea de $\pm 1\%$, se pot folosi toți indicatorii care au intervalul de viraj între $p\text{H} = 2{,}30$ și $p\text{H} = 11{,}70$, iar pentru eroarea $\pm 0{,}1\%$, toți care au intervalul de viraj între $p\text{H} = 3{,}30$ și $p\text{H} = 10{,}70$ etc. Pentru acidul care are $c = 10^{-2}\ n$, nu se poate folosi metiloranjul nici pentru $e = \pm 0{,}1\%$ nici pentru $e = \pm 1\%$, dar se poate folosi fenolftaleina și anume pentru $e = \pm 0{,}1\%$ la slab roz ($p\text{H} = 8{,}70$), iar pentru $\pm 1\%$ pînă la roșu. Acidul care are $c = 10^{-3}$ se poate titra cu eroare de $\pm 1\%$ în prezență de fenolftaleină pînă la slab roz ($p\text{H} = 8{,}70$), sau mai bine în prezență de roșu-fenol, roșu-neutral, acid rozolic, roșu-crezol sau α-naftolftaleină.

La 100°C, variația pH-ului în jurul punctului de echivalență se micșorează mult (cu 1,86 unități de pH) și de aceea, de exemplu de unde la 22°C, acidul de concentrație $10^{-1}\ n$ se putea titra cu eroare de $\pm 0{,}1\%$ în prezență de fenolftaleină, la 100°C nu se mai poate titra ($p\text{H} = 7{,}84$). Rezultă că la 100°C, titrarea pentru eroarea de $\pm 1\%$ decurge în aceleași condiții de alegere a indicatorului ca și titrarea la 22°C pentru eroarea de $\pm 0{,}1\%$. În general, dozarea acizilor tari se face pînă la concentrații de cel mult $10^{-3}\ n$.

Pentru calculul curbei de titrare, respectiv pentru valorile pH-ului în jurul punctului de echivalență, în cazul titrării acizilor polivalenți tari (H_2SO_4), în calcul se va lua, bineînțeles, nu concentrația molară, ci cea echivalentă.

1. Dozarea acizilor tari cu baze tari. Pentru titrarea acizilor tari se folosește de obicei soluția de NaOH sau KOH. Dacă soluția de hidroxid nu este carbonatată, toate titrările se pot face la temperatura obișnuită, în timp ce dacă soluția este carbonatată, la folosirea indicatorilor cu intervalul de viraj peste $p\text{H} = 5$ se va titra la rece pînă la schimbarea de culoare a indicatorului, după care se fierbe 1—2 min, se răcește și se conduce apoi titrarea pînă la virajul indicatorului (v. mai sus alegerea indicatorului). În prezență de metiloranj, se poate titra la rece chiar cu soluția carbonatată, deoarece la pH-ul la care acest indicator funcționează, acidul carbonic rezultat nu are o influență asupra schimbării culorii sale.

Scanned with OKEN Scanner

La titrarea acizilor tari cu baze tari, se vor folosi vase din sticlă neatacabilă de acizi, deoarece în caz contrar, alcaliile dizolvate din pereții vasului pot aduce erori apreciabile.

Pentru analiza soluțiilor concentrate de acizi se va proceda la început la o determinare a densității în vederea unei orientări asupra conținutului în acid, după care se va trece la analiza precisă. Pentru analiza acidului sulfuric concentrat și a acizilor care fumegă la aer, se va cîntări totdeauna o anumită cantitate într-o fiolă de cîntărire cu dop șlefuit, care se introduce într-un flacon de titrare și, după adaosul de 30—40 ml apă, se titrează cu soluția de NaOH. Sau se cîntărește o cantitate mai mare de 2—4 g și, după diluare cu apă într-un pahar, se trece cantitativ într-un balon cotat de unde după completare cu apă la semn, se ia o cotă-parte și se titrează cu NaOH.

Pentru luarea unei probe din acidul concentrat care fumegă se poate proceda și altfel și anume : se suflă dintr-un tub de sticlă un balon cu diametrul de aproximativ 2 cm, care să aibă capetele subțiate, iar unul din capete este apoi închis la flacăra unui bec. Se cîntărește și apoi se încălzește deasupra unui bec, după care se introduce capătul deschis în lichidul de analizat. Din cauza presiunii scăzute din interior, lichidul va pătrunde în balon. După ce a intrat cantitatea necesară, se curăță capătul tubului (capilar), apoi se închide la flacără, se cîntărește din nou și se introduce într-o fiolă de titrare ; se adaugă apoi 30—40 ml apă. Se sparge balonul cu ajutorul unei baghete, care apoi se spală : soluția se titrează cu soluția de NaOH.

Pentru dozarea acizilor tari se pot folosi și indicatori de adsorbție și anume fluoresceina și eozina, în prezență de sare de Sn^{2+} (pentru dozarea HCl și H_2SO_4) sau în prezență de sare de Pb^{2+} sau de BiO^+ (pentru dozarea HNO_3) (v. p. 113, indicatori de adsorbție).

Dacă acidul tare se găsește în soluție mai puțin concentrată și nu fumegă, atunci se poate lua cu pipeta sau biureta un anumit volum și se aduce într-un balon cotat, lăsînd să se scurgă bine de pe pereți (2—3 min) ; apoi se aduce cu apă la semn, se ia o cotă parte și se titrează cu soluția de NaOH. Pentru calculul concentrației în procente trebuie să se cunoască și densitatea soluției. Astfel, dacă într-un ml soluție, cu densitatea d s-au găsit a g acid (HCl, HNO_3, H_2SO_4, acid sulfonic), atunci soluția va avea :

$$\text{acid } \% = \frac{100 \cdot a}{d}.$$

2. Dozarea acidimetrică a sărurilor de amoniu. Această dozare se bazează pe reacția dintre sărurile de amoniu și aldehida formică, în care rezultă hexametilen-tetramină și acidul corespunzător :

$$4\,NH_4X + 6\,CH_2O = N_4(CH_2)_6 + 4\,HX + 6\,H_2O$$
$$(X = Cl^- ;\ SO_4^{2-},\ NO_3^-).$$

Pentru dozare se procedează în modul următor : soluția sării de amoniu se neutralizează la nevoie cu NaOH în prezență de roșu-metil (la porto-

caliu). Dacă este cazul, se ia o altă probă şi i se adaugă în absenţa roşului-metil cantitatea necesară de soluţie de NaOH pentru neutralizare şi apoi se adaugă pentru 0,1 g NH_4^+, 15 ml soluţie de aldehidă formică 20% (în prealabil neutralizată cu NaOH în prezenţa fenolftaleinei) şi se titrează apoi cu NaOH în prezenţa fenolftaleinei pînă la roz.

Cantitatea de NH_4^+ din proba de analizat va fi :

$$g\ NH_4^+ = \frac{n \cdot T \cdot 18}{40{,}005},$$

în care n şi T reprezintă ml, şi respectiv titrul soluţiei de NaOH.

Deoarece hexametilen-tetramina este o bază slabă, $K_b = 8 \cdot 10^{-10}$, pH-ul în soluţia sa va fi : $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c} = \sqrt{8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1}} = 8{,}94 \cdot 10^{-6}$, pOH = 5,05 şi pH = 8,95, deci va trebui să se folosească un indicator care schimbă culoarea la acest pH (fenolftaleină) ; sub acest pH, o parte din HCl va fi consumat de hexametilen-tetramină.

3. Dozarea acizilor tari în soluţiile sărurilor metalelor grele (aciditatea liberă). O problemă importantă este aceea a dozării acidităţii libere HX în soluţiile sărurilor metalelor grele cu acizii tari, MeX_n. Titrarea acestei acidităţi nu se poate face direct în prezenţă de metiloranj sau de fenolftaleină. Nu numai că la pH ≈ 4, respectiv la pH $\approx 8{,}5$, unii din aceşti cationi pot precipita ca săruri bazice sau ca hidroxizi, dar chiar înainte, la locul de cădere a soluţiei de hidroxid, se formează un precipitat, care aproape de punctul de echivalenţă se dizolvă cu mare greutate şi astfel se pot comite întotdeauna erori în minus.

Din motivele arătate, singura modalitate de dozare a acidităţii libere o constituie complexarea cationului. Complexul format trebuie să fie suficient de stabil, astfel încît la pH-ul de viraj al indicatorului să nu precipite hidroxidul sau o sare bazică a cationului prezent. Complexantul, la rîndul său, nu trebuie să consume bază la pH-ul de viraj al indicatorului, dar nici nu trebuie să aducă ioni OH^- în soluţie. Aceste condiţii sînt îndeplinite de sărurile NaF, KF, KJ, KSCN şi hexametafosfatul de sodiu (se obţine prin încălzirea NaH_2PO_4 la 700°C, topire timp de o oră şi răcirea bruscă a topiturii, prin turnare pe o placă de cupru). Dintre toţi aceşti complexanţi, hexametafosfatul de sodiu formează complecşi suficient de stabili cu cei mai mulţi cationi. De fapt, după E. Thilo, hexametafosfatul n-ar fi un complexant, ci un schimbător de ioni (cationit), însă spre deosebire de răşinile schimbătoare de ioni, funcţionează în fază lichidă, adică dizolvat.

De obicei, se titrează în prezenţă de fenolftaleină şi de aceea soluţia complexantului se aduce în prealabil cu NaOH la roz, folosind drept indicator fenolftaleină.

Bineînţeles se va folosi complexantul de la caz la caz. Astfel, pentru soluţiile de Fe^{3+} şi Al^{3+} se poate folosi NaF sau KF ; pentru soluţiile de Pb^{2+}, de Ni^{2+} se poate folosi hexametafosfatul de sodiu etc.

Scanned with OKEN Scanner

c. Neutralizarea acizilor slabi cu baze tari. Curba de titrare

Pentru calculul curbei de titrare se va considera un acid care are $K = 10^{-5}$, de concentrație inițială $c = 10^{-1}\,n$, neutralizat cu NaOH de aceeași concentrație.

La început, pînă nu se adaugă NaOH, $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 10^{-3}$ și $pH = 3{,}00$.

Pînă la punctul de echivalență, în soluție există sarea NaA și restul acidului HA încă neneutralizat, așadar o soluție tampon pentru care:

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[NaA]}.$$

La adaosul de 10% NaOH, rezultă 0,09 mol HA și 0,01 mol NaA în $1\,000 + 100 = 1\,100$ ml soluție și deci $[HA] = 8{,}18 \cdot 10^{-2}$ și $[NaA] = 9{,}09 \cdot 10^{-3}$, deci:

$$[H^+] = 10^{-5} \frac{8{,}18 \cdot 10^{-2}}{9{,}09 \cdot 10^{-3}} = 10^{-5} \cdot \frac{90}{10} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ și } pH = 4{,}05.$$

Pentru 50% adaos de NaOH:

$$[H^+] = 10^{-5} \cdot \frac{50}{50} = 10^{-5} \text{ și } pH = 5{,}00.$$

Pentru 99% adaos de NaOH:

$$[H^+] = 10^{-5} \cdot \frac{1}{99} = 1{,}01 \cdot 10^{-7} \text{ și } pH = 7{,}00.$$

La punctul de echivalență, în urma reacției:

$$HA + NaOH = NaA + H_2O,$$

în soluție se găsește numai sarea cu hidroliză alcalină și deci:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 1{,}41 \cdot 10^{-9} \text{ și } pH = 8{,}85.$$

După punctul de echivalență, pentru calculul concentrației în ioni de hidrogen trebuie considerată reacția de hidroliză

$$NaA + H_2O \rightleftharpoons HA + NaOH,$$

Scanned with OKEN Scanner

care este impiedicată de către excesul de NaOH și notînd concentrația de NaOH adăugat în exces cu b, atunci $[HA] = x$ și $[NaOH]$ provenit din hidroliză va fi tot x, iar $c = [NaA]$, astfel încît se poate scrie:

$$K_h = \frac{x(x+b)}{c} = \frac{P_{H_2O}}{K_a} \quad \text{de unde:} \quad x = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + c\frac{P_{H_2O}}{K_a}}$$

și

$$[OH^-] = b + x, \text{ iar } pOH = -\lg(b + x).$$

Astfel, pentru un exces de NaOH de 0,1%, $b = 5 \cdot 10^{-5}$ și $x = 9{,}8 \cdot 10^{-7}$, iar $b + x = 5{,}10 \cdot 10^{-5}$, $pOH = 4{,}28$ și $pH = 9{,}72$.

Pentru 1% exces de NaOH, $b = 4{,}98 \cdot 10^{-4}$, $x = 1{,}2 \cdot 10^{-6}$, iar $x + b = 4{,}99 \cdot 10^{-4}$, $pOH = 3{,}30$ și $pH = 10{,}70$.

Pentru 10% exces de NaOH, $b = 4{,}76 \cdot 10^{-3}$, $x = 10^{-7}$, $pOH = 2{,}32$ și $pH = 11{,}68$.

În tabela 30 se indică variația pH-ului în jurul punctului de echivalență, ΔpH, pentru eroarea de ± 1% și ± 0,1%, la titrarea acidului ($K_a = 10^{-5}$) de concentrație $1n$, $10^{-1}n$ și $10^{-2}n$.

Tabela 30

Variația pH-ului în jurul punctului de echivalență, ΔpH, pentru eroarea de ± 1% și ± 0,1%

Concentrația inițială a acidului cu $K_a = 10^{-5}$	ΔpH	
	$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$
$1n$	4,70	2,70
$10^{-1}n$	3,70	1,72
$10^{-2}n$	2,70	0,71

Reiese deci că, la titrarea unui acid slab cu o bază tare, exactitatea scade o dată cu scăderea concentrației, din cauza creșterii hidrolizei sării, deoarece de unde în exemplul tratat ($K_a = 10^{-5}$), pentru $c = 10^{-1}n$, acidul se poate titra exact în prezența unui indicator obișnuit cu eroare de ± 0,1% (ΔpH = 1,72), dacă $c = 10^{-2}n$, nu se mai poate titra astfel, deoarece ΔpH = 0,71, urmînd să se folosească o soluție de comparație sau un amestec potrivit de indicatori.

În tabela 31 se dau valorile pH corespunzătoare pentru unele momente ale titrării diferiților acizi slabi de concentrație $10^{-1}n$, iar în figura 18 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 31

Valorile *p*H-ului corespunzătoare unor momente ale titrării diferiților acizi slabi de concentrație $10^{-1}n$

K_a	*p*H											
	0%	10%	20%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10^{-3}	2,00	2,05	2,40	3,00	3,96	5,00	6,00	7,85	9,72	10,70	11,68	12,30
10^{-4}	2,50	3,05	3,40	4,00	4,96	6,00	7,00	8,35	9,72	10,70	11,68	12,30
10^{-5}	3,00	4,05	4,40	5,00	5,96	7,00	8,00	8,85	9,72	10,70	11,68	12,30
10^{-6}	3,50	5,05	5,40	6,00	6,96	8,00	8,98	9,35	9,72	10,70	11,68	12,30
10^{-7}	4,00	6,05	6,40	7,00	7,96	9,00	9,71	9,85	9,99	10,70	11,68	12,30
10^{-8}	4,50	7,05	7,40	8,00	8,96	10,00	10,30	10,35	10,40	10,70	11,68	12,30
10^{-9}	5,00	8,05	8,40	9,00	9,96	10,60	10,84	10,85	10,86	11,04	11,68	12,30

În figura 19 sînt reprezentate curbele de titrare ale unui acid care are $K_a = 10^{-5}$, dar de diferite concentrații, și anume $1n$, $10^{-1}\,n$ și $10^{-2}\,n$.

În tabela 32 se arată valorile *p*H-ului pentru punctul de echivalență, ca și pentru 99% și 99,9% acid neutralizat, precum și pentru 0,1% și 1% exces de NaOH, la titrarea diferiților acizi slabi cu NaOH, pentru concentrațiile $1n$, $10^{-1}\,n$ și $10^{-2}\,n$.

Tabela 32

Valorile *p*H-ului în jurul punctului de echivalență la titrarea diferiților acizi slabi, de diferite concentrații, cu NaOH de aceeași concentrație

K_a	$c=1\ n$					$c=10^{-1}\ n$					$c=10^{-2}\ n$				
	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%
10^{-3}	5,00	6,00	8,35	10,70	11,70	5,00	6,00	7,85	9,72	10,70	5,00	6,00	7,35	8,71	9,70
10^{-4}	6,00	7,00	8,85	10,70	11,70	6,00	7,00	8,35	9,72	10,70	6,00	7,00	7,85	8,71	9,70
10^{-5}	7,00	8,00	9,35	10,70	11,70	7,00	8,00	8,85	9,72	10,70	7,00	8,00	8,35	8,71	9,70
10^{-6}	8,00	9,00	9,85	10,70	11,70	8,00	8,98	9,35	9,72	10,70	8,00	8,58	8,85	8,92	9,70
10^{-7}	9,00	10,00	10,35	10,70	11,70	9,00	9,71	9,85	9,99	10,70	8,94	9,30	9,35	9,40	9,76
10^{-8}	10,00	10,70	10,85	11,00	11,70	10,00	10,30	10,35	10,40	10,70	9,70	9,84	9,85	9,86	10,00
10^{-9}	11,00	11,30	11,35	11,40	11,70	10,66	10,84	10,85	10,86	11,04	10,28	10,35	10,35	10,35	10,42

În tabela 33 se dau variațiile *p*H-ului în jurul punctului de echivalență, ΔpH, pentru erorile de $\pm$ 1%, și $\pm$ 0,1%, la titrarea diferiților acizi slabi.

Pentru alegerea indicatorului se vor folosi datele cuprinse în tabela 33 și mai ales datele din tabela 32 (a se vedea de asemenea capitolul „alegerea indicatorului").

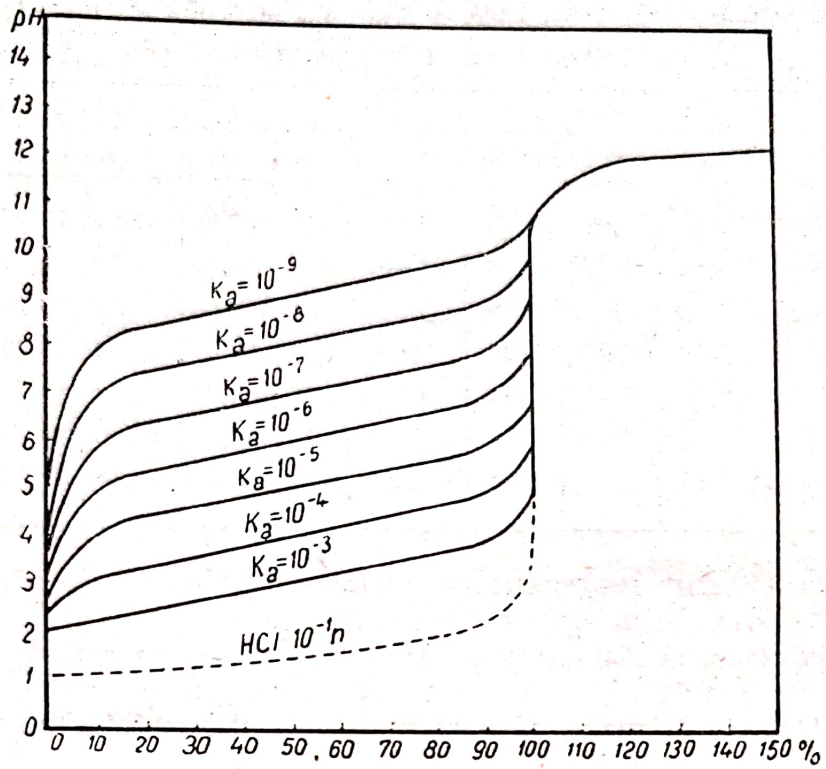


Fig. 18. Curbele de titrare cu NaOH ale acizilor slabi de concentrație 10^{-1} *n*.

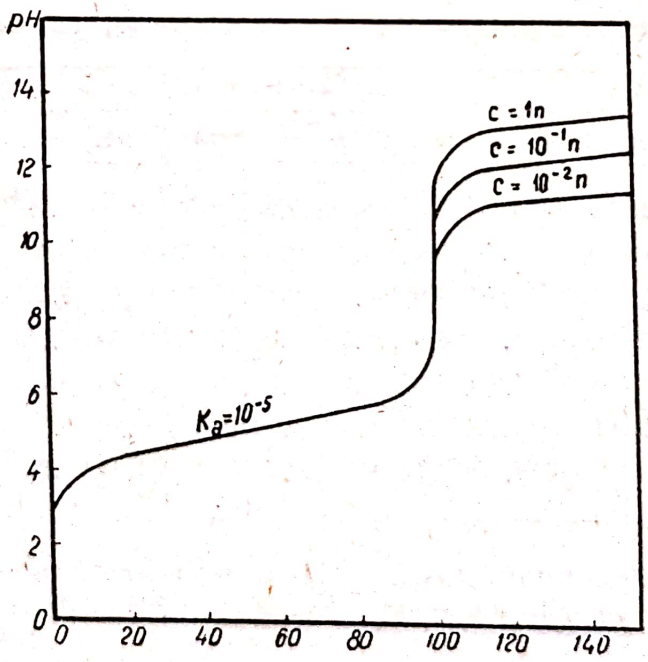


Fig. 19. Curbele de titrare cu NaOH ale unui acid avînd $K_a = 10^{-5}$ în concentrațiile de 1*n*, 10^{-1} *n* și 10^{-2} *n*.

Tabela 33

Variația pH-ului în jurul punctului de echivalență, la titrarea cu NaOH a acizilor slabi de concentrații $1n$, $10^{-1}n$ și $10^{-2}n$ și pentru $e = \pm 1\%$ și $\pm 0{,}1\%$

K_a	ΔpH					
	$e=\pm 1\%$			$e=\pm 0{,}1\%$		
	$c=1\ n$	$c=10^{-1}\ n$	$c=10^{-2}\ n$	$c=1\ n$	$c=10^{-1}\ n$	$c=10^{-2}\ n$
10^{-3}	6,70	5,70	4,70	4,70	3,72	2,71
10^{-4}	5,70	4,70	3,70	3,70	2,72	1,71
10^{-5}	4,70	3,70	2,70	2,70	1,72	0,71
10^{-6}	3,70	2,70	1,70	1,70	0,72	0,34
10^{-7}	2,70	1,70	0,82	0,70	0,28	0,10
10^{-8}	1,70	0,70	0,30	0,30	0,10	0,02
10^{-9}	0,70	0,38	0,14	0,10	0,02	—

Acizii foarte slabi se vor doza în soluții mai concentrate ($1n$), pentru că în acest caz hidroliza fiind mai slabă, titrarea este mai exactă.

În tabela 34 se dau condițiile de titrare a acizilor slabi în funcție de eroare și de concentrația acidului.

Tabela 34

Condițiile de titrare cu NaOH a acizilor slabi în funcție de eroare și de concentrația acidului

Modul de lucru	Eroarea	
	±1%	±0,1%
În prezența indicatorilor obișnuiți	$c = 1n$, pînă la $K_a = 10^{-8}$ $c = 10^{-1}n$, pînă la $K_a = 10^{-7}$ $c = 10^{-2}n$, pînă la $K_a = 10^{-6}$	$c = 1n$, pînă la $K_a = 10^{-6}$ $c = 10^{-1}n$, pînă la $K_a = 10^{-5}$ $c = 10^{-2}n$, pînă la $K_a = 10^{-4}$
În prezența amestecurilor de indicatori sau cu ajutorul soluției de comparație (sare alcalină a acidului respectiv).	$c = 1n$, pînă la $K_a = 5 \cdot 10^{-10}$ $c = 10^{-1}n$, pînă la $K_a = 5 \cdot 10^{-9}$ $c = 10^{-2}n$, pînă la $K_a = 5 \cdot 10^{-8}$	$c = 1n$, pînă la $K_a = 10^{-8}$ $c = 10^{-1}n$, pînă la $K_a = 10^{-7}$ $c = 10^{-2}n$, pînă la $K_a = 10^{-6}$

Dacă pentru o anumită concentrație acidul este mai slab și nu este posibilă titrarea în prezența indicatorilor obișnuiți de pH, se pot folosi indicatori de adsorbție sau turbidimetrici, însă și acești indicatori se folosesc cu precauție, deoarece punctul lor de floculare depinde mult de concentrația acidului; ca urmare, plecînd de la cantități cunoscute de acid, se vor stabili în prealabil exact condițiile titrării acidului de concentrație necunoscută, care a fost însă în prealabil aproximativ stabilită.

Dacă acidul de analizat este greu solubil în apă, atunci după cîntărirea unei anumite cantități, i se adaugă un exces dintr-o soluție de NaOH,

Scanned with OKEN Scanner

care se va retitra cu HCl în prezența unui indicator care-și schimbă culoarea la *p*H-ul de hidroliză al sării alcaline, NaA, a acidului și care se va calcula plecînd de la formula :

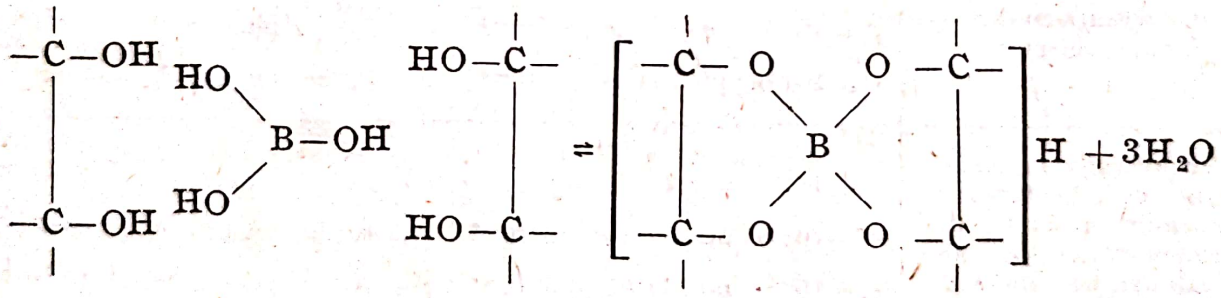
$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{c}}.$$

Dacă se adaugă acid sub acest *p*H, atunci se va neutraliza și din NaOH care mai există și care provine din soluția adăugată, dar totodată va avea loc și reacția :

NaA + HCl = NaCl + HA, apărînd o soluție tampon (NaA + HA) și deci pot surveni erori mari. Chiar dacă *p*H-ul de hidroliză al sării NaA este 10, lucrîndu-se cu NaOH 10^{-1} *n*, rezultă că la acest *p*H, [NaOH] = $10^{-4}n$, ceea ce înseamnă că raportînd la concentrația de 10^{-1} *n*, se face o eroare de + 0,2% (10^{-4} mol NaOH se găsesc într-un volum dublu).

Bineînțeles că, pentru dozarea după această metodă a acizilor greu solubili în apă, constanta lor de disociație, precum și concentrația trebuie să întrunească condițiile reclamate de exactitatea titrării, așa cum se arată în tabelele 32 și 34.

1. Dozarea acidului boric. Deoarece acidul boric este pe de o parte un acid mai greu solubil (pentru soluții saturate, la 20°C, $c = 7{,}7 \cdot 10^{-1}$ *m*) și pe de altă parte un acid foarte slab, (are $K_a = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$) nu se poate titra nici în prezența amestecurilor de indicatori și nici cu ajutorul soluției de comparație. Pentru dozarea prin neutralizare, acidul boric se transformă cu ajutorul unor polialcooli care conțin cel puțin două grupări hidroxil în poziția cis, într-un acid complex, mai puternic disociat, după reacția :



Pentru formarea acidului borocomplex, se pot folosi mai multe substanțe, ca : glicerina, manita, glucoza, fructoza etc.

Constantele de disociere ale acizilor borocomplecși care rezultă cu unii dintre acești polioli, în cantitate de zece ori mai mare față de acidul boric, sînt următoarele : cu glicerină 10^{-6}, cu manită $7 \cdot 10^{-6}$, cu fructoză 10^{-4}. Rezultă deci că manita și fructoza sînt cei mai potriviți polioli pentru dozarea prin neutralizare a acidului boric.

Gluconatul de calciu, poliol mult mai accesibil, s-a povedit (C. Liteanu, E. Moțiu) a fi tot așa de potrivit ca și manita pentru complexarea acidului boric în vederea titrării cu NaOH.

Soluției de acid boric i se adaugă un volum egal de glicerină în prealabil neutralizată cu NaOH (cu fenolftaleină pînă la roz) și se titrează cu NaOH pînă la roz persistent, după ce se adaugă 3—4 picături din soluția alcoolică 0,1% de fenolftaleină. Se adaugă apoi încă un volum de glicerină (neutralizată în prezența fenolftaleinei) și în cazul cînd culoarea roz dispare, este un indiciu că inițial glicerina fusese adăugată în cantitate insuficientă; apoi se continuă titrarea și eventual se repetă adaosul de glicerină pînă cînd culoarea roz persistă.

Dacă se folosește manită, glucoză sau zahăr invertit, cantitățile acestora vor fi cu mult mai reduse decît glicerina și anume, aproximativ 2,2 g zahăr invertit, 0,5—0,7 g manită, 5—7 g glucoză, pentru 10 ml soluție de acid boric aproximativ $10^{-1}\,n$. La fel ca și în cazul glicerinei, soluțiile acestor polioli vor fi în prealabil neutralizate cu NaOH în prezență de fenolftaleină, pînă la roz.

În cazul folosirii gluconatului de calciu, se lucrează cu soluția 2% a sării monohidratate: $(C_6O_7H_9)_2Ca \cdot H_2O$ (în prealabil neutralizată pînă la roz față de fenolftaleină), din care se adaugă 28 ml la 10 ml $H_3BO_3 \approx \approx 5 \cdot 10^{-2}\,m$ (raportul molar 1 H_3BO_3 : 2,5 gluconat de calciu), și se titrează la rece pînă la roz persistent. Se pot doza astfel cantități de acid boric de la 3 pînă la 150 mg.

Cantitatea de acid boric din proba de analiză va fi:

$$g\ H_3BO_3 = \frac{n \cdot T \cdot 61{,}84}{40{,}005},$$

în care n și T reprezintă numărul de ml, respectiv titrul soluție de NaOH.

2. Dozarea amino-acizilor. Amino-acizii sînt substanțe amfotere, în care caracterul acid și cel bazic se compensează reciproc în mare măsură și de aceea titrarea directă atît a grupei carboxil cu NaOH cît și a grupei bazice cu HCl nu duce la rezultate exacte. Pentru titrarea acidimetrică este necesară o scădere a caracterului bazic, ceea ce se poate realiza pe două căi.

Cu ajutorul aldehidei formice. Aminele primare $R—NH_2$ trec cu ajutorul aldehidei formice în baze Schiff, cu mult mai slabe, după reacția:

$$R — NH_2 + CH_2O \rightleftharpoons R — N = CH_2 + H_2O.$$

Reacția este reversibilă și în cazul amino-acizilor are drept consecință creșterea caracterului acid, din cauza scăderii caracterului bazic în urma trecerii grupării amino la derivatul metilenic, baza Schiff. În general, caracterul acid crește ca și cum noul acid rezultat ar avea $K_a \approx 10^{-5}—10^{-6}$.

Se lucrează în modul următor: soluției neutre ($pH \approx 6—7$) a amino-acidului în concentrație de aproximativ $10^{-1}\,n$ i se adaugă 5 ml aldehidă formică 20% proaspăt preparată (pentru 25 ml soluție de amino-acid) și se titrează cu soluția de NaOH în prezența fenolftaleinei pînă la roșu ($pH \approx 9{,}1$).

Deoarece titrarea în prezența fenolftaleinei pînă la pH aproximativ 9,0 este susceptibilă de erori, se poate titra în prezența timolftaleinei, care virează de la incolor la albastru la $p\text{H} = 9{,}4$.

Sînt unii amino-acizi al căror derivat metilenic, obținut după adaosul de aldehidă formică, are încă un caracter bazic destul de puternic și de aceea chiar titrarea în soluție apoasă în prezența timolftaleinei duce la erori mari. În acest caz trebuie să se recurgă la scăderea caracterului bazic al derivatului metilenic (în soluție alcoolică).

Cu ajutorul alcoolului, în absența aldehidei formice. În soluția apoasă a amino-acidului se adaugă alcool pînă la concentrația de 85—90%, după care se titrează cu o soluție alcoolică $10^{-1}\,n$ de KOH în prezența timolftaleinei pînă la albastru, $p\text{H} = 9{,}4$. Se efectuează concomitent o titrare în alb, adică același volum de soluție apoasă alcoolică 85%, cu același număr de picături de indicator, și se stabilește consumul din soluția alcoolică de KOH pînă la același viraj ca și în titrarea propriu-zisă, consum care se va scădea din volumul soluției de KOH cu care s-a titrat soluția amino-acidului.

Se pot doza cu ajutorul acestei metode, următorii amino-acizi : glicocolul, alanina, leucina, prolina, triptofanul, lizina, acidul asparagic, acidul glutamic, glicil-glicina și leucil-glicina.

Cu ajutorul alcoolului, în prezența aldehidei formice. În cazul unor amino-acizi, prezența alcoolului este insuficientă pentru a slăbi caracterul bazic și de aceea se combină acțiunea alcoolului cu aceea a aldehidei formice. Se efectuează titrarea în soluție alcoolică 85% în prezență de timolftaleină, după aceea se adaugă soluția de aldehidă formică 20% proaspăt neutralizată (indicator timolftaleină) și se continuă titrarea cu soluția alcoolică de NaOH sau cu aceea alcoolică de KOH pînă la albastru. Se face concomitent și o titrare în alb a soluției apoase alcoolice 85%, cu același adaos de soluție de aldehidă formică 20% și cu același număr de picături de indicator.

d. Neutralizarea acizilor slabi cu baze slabe

Într-o asemenea titrare pînă la punctul de echivalență, rezultă sarea acidului slab cu baza slabă și acidul slab sau baza slabă din reacția de hidroliză :

$$\text{B}^+ + \text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BOH} + \text{HA}.$$

Înainte de punctul de echivalență, deci în prezența unui exces de HA, notat cu a, notînd $[\text{HA}] = [\text{BOH}] = x$ și $[\text{A}^-] = [\text{B}^+] = c$ (concentrația sării), se va putea scrie :

$$K_h = \frac{x(a+x)}{c^2} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a \cdot K_b}, \text{ de unde } x = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c^2}{K_a \cdot K_b}},$$

în care : $[HA]_{total} = x + a$.

Dacă $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$ și $K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = \frac{c[H^+]}{x+a}$,

de unde :

$$[H^+] = K_a \frac{(x+a)}{c}.$$

Dacă sarea rezultată are o hidroliză apreciabilă, atunci în expresia constantei de hidroliză va trebui să se ia la numitor $c—x$, adică

$$K_h = \frac{x(a+x)}{(c-x)^2} \text{ sau : } \left(1 - \frac{P_{H_2O}}{K_a K_b}\right) x^2 + \left(a + \frac{2cP_{H_2O}}{K_a K_b}\right) x - \frac{c^2 P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b} = 0.$$

Dacă $\frac{P_{H_2O}}{K_a K_b} \ll 1$ și notînd : $a + \frac{2cP_{H_2O}}{K_a K_b} = A$, iar $\frac{c^2 P_{H_2O}}{K_a K_b} = B$,

se obține :

$$x = -\frac{A}{2} + \sqrt{\frac{A^2}{4} + B} \quad \text{și} \quad [H^+] = K_a \cdot \frac{a+x}{c}.$$

Aceste formule se folosesc pentru a calcula $[H^+]$ foarte aproape de punctul de echivalență, cînd hidroliza nu mai este stînjenită de concentrația mare de HA.

La punctul de echivalență :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{K_b}}.$$

Imediat după punctul de echivalență, cînd există deci exces de BOH și luînd $[BOH]_{exces} = b$, va fi :

$$A = b + \frac{2cP_{H_2O}}{K_a K_b}$$

și $[BOH]_{hidr} = y$, adică :

$$y = -\frac{A}{2} + \sqrt{\frac{A^2}{4} + B} \quad \text{și} \quad [OH^-] = K_b \cdot \frac{b+y}{c}.$$

La excese mai mari de BOH, $y \ll c$ și în final se obține :

$$y = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{P_{H_2O} \cdot c^2}{K_a K_b}} \quad \text{și} \quad [OH^-] = K_b \cdot \frac{b+v}{c}.$$

Scanned with OKEN Scanner

În tabela 35 se dau valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unui acid slab, $K_a = 10^{-5}$ în concentrație 10^{-1} n cu diferite baze slabe, iar în figura 20 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare.

Tabela 35

Valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unui acid slab, $K_a = 10^{-5}$ în concentrație $10^{-1}n$ cu diferite baze slabe

K_b	pH										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10^{-4}	3,00	4,05	5,00	5,96	6,96	7,43	7,50	7,57	8,04	9,30	10,00
10^{-5}	3,00	4,05	5,00	5,96	6,79	6,98	7,00	7,02	7,21	8,30	9,00
10^{-6}	3,00	4,05	5,00	5,96	6,43	6,49	6,50	6,51	6,57	7,30	8,00

În tabela 36 se dau valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unor acizi slabi în concentrație $10^{-1}n$ cu o bază slabă, $K_b = 10^{-5}$, iar în figura 21 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare.

Din figurile 20 și 21, precum și din datele cuprinse în tabelele 35 și 36 rezultă că la titrarea acizilor slabi cu baze slabe variația pH-ului în jurul

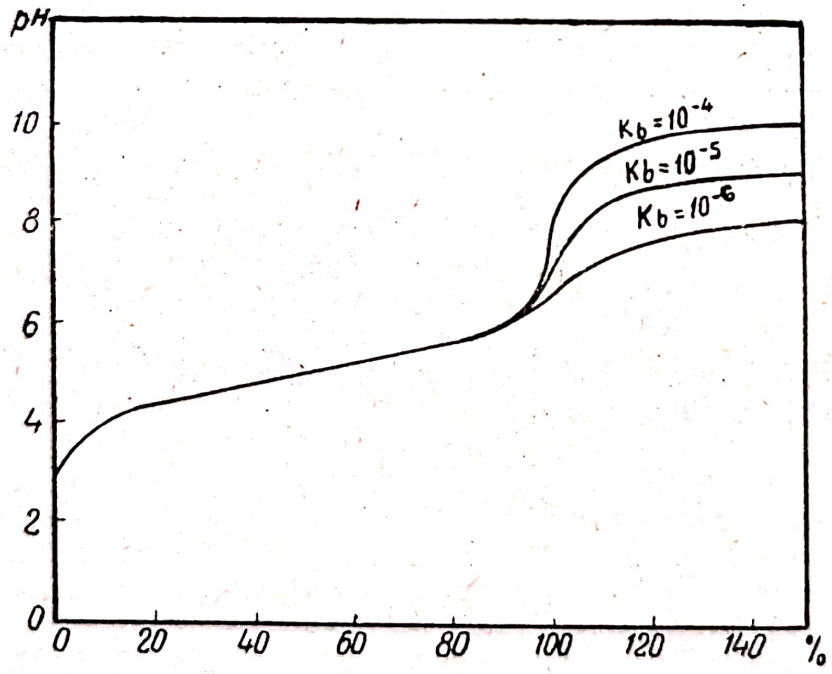


Fig. 20. Curbele de titrare ale unui acid slab, $K_a = 10^{-5}$ în concentrație $10^{-1}n$ cu diferite baze slabe.

punctului de echivalență este mică. Evident, cu cît participanții la reacția de neutralizare au constante de disociere mai mari, cu atît ΔpH va fi mai mare. Abia dacă $K_a \approx 10^{-5}$ și $K_b \approx 10^{-5}$, ΔpH $\approx 0{,}4$.

Tabela 36

Valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unor acizi slabi în concentrație $10^{-1}n$ cu o bază slabă, $K_b = 10^{-5}$

K_a	pH										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10^{-4}	2,50	3,05	4,00	4,96	5,96	6,43	6,50	6,57	7,04	8,30	9,00
10^{-5}	3,00	4,05	5,00	5,96	6,79	6,98	7,00	7,02	7,21	8,30	9,00
10^{-6}	3,50	5,05	6,00	6,96	7,43	7,49	7,50	7,51	7,57	8,30	9,00

Calculînd pH pentru 99% și 99,9% la titrarea acidului acetic ($K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$) cu hidroxid de amoniu ($K_b = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$) în concentrație $10^{-1}n$, se obțin următoarele date:

pentru 99% acid neutralizat, $a = 5{,}02 \cdot 10^{-4}$, $x = 1{,}26 \cdot 10^{-4}$, $[H^+] = 2{,}19 \cdot 10^{-7}$ și pH = 6,66;

pentru 99,9% acid neutralizat, $a = 5 \cdot 10^{-5}$, $x = 2{,}57 \cdot 10^{-4}$, $[H^+] = 1{,}07 \cdot 10^{-7}$ și pH = 6,97.

La punctul de echivalență $[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{K_b}} = 10^{-7}$ și pH = 7,00.

Pentru 0,1% exces de NH_4OH, $b = 5 \cdot 10^{-5}$, $x = 2{,}57 \cdot 10^{-4}$, $[OH^-] = 1{,}07 \cdot 10^{-7}$, pOH = 6,97 și pH = 7,03, iar pentru 1% exces de NH_4OH $b = 4{,}98 \cdot 10^{-4}$, $x = 1{,}26 \cdot 10^{-4}$, $[OH^-] = 2{,}19 \cdot 10^{-7}$, pOH = 6,66, și pH = 7,34.

Pentru o eroare de ± 1% rezultă ΔpH = 0,68 și pentru o eroare de ± 0,1%, ΔpH = 0,06.

Trebuie menționat că la titrarea acizilor slabi cu baze slabe, concentrația nu are vreo influență sensibilă asupra variației pH-ului în jurul punctului de echivalență, deci asupra exactității titrării.

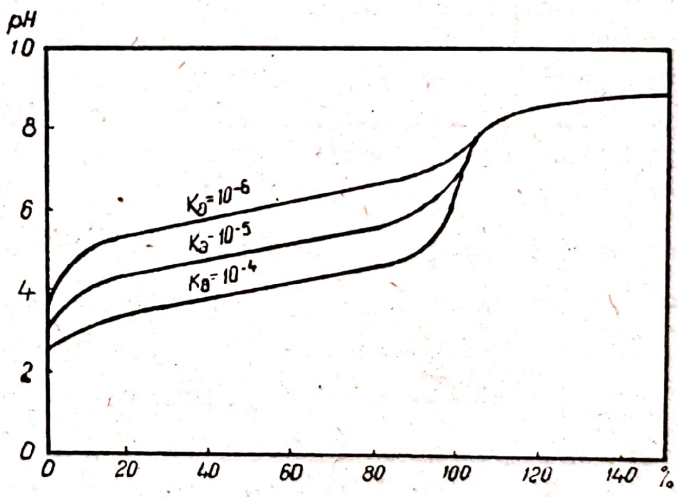


Fig. 21. Curbele de titrare ale unor acizi slabi în concentrație $10^{-1}n$ cu o bază slabă $K_b = 10^{-5}$.

În general, la titrarea acizilor slabi cu baze slabe și invers, variația pH-ului în jurul punctului de echivalență este mică și, de aceea, se va titra fie în prezența unui indicator mixt cu pH-ul de schimbare a culorii aproape de pH-ul de echivalență (o parte roșu-neutral soluție alcoolică 0,1% cu o parte albastru de metilen soluție apoasă 0,1% are pH-ul de schimbare a culorii 7), sau cu ajutorul unei soluții de comparație.

Problema titrării acizilor slabi cu baze slabe se pune ori de cîte ori un asemenea acid se găseşte în prezenţa sării unei baze slabe cu un acid tare, de exemplu, acid acetic şi clorură de amoniu, şi cînd nu se poate titra cu NaOH, deoarece ar avea loc şi reacţia de deplasare a bazei slabe de către baza tare (NaOH).

e. Neutralizarea amestecurilor de acizi

1. Acizi tari în amestec. Amestecurile de acizi tari nu se pot titra decît în sensul determinării tuturor componenţilor. Este necesară fie îndepărtarea unuia sau dozarea printr-o metodă aparte a unui component, urmînd să se titreze celălalt, respectiv să se titreze împreună şi apoi prin diferenţă să se calculeze celălalt. Astfel într-un amestec de H_2SO_4 şi HCl sau H_2SO_4 şi HNO_3, pe o probă aparte se va doza gravimetric H_2SO_4 prin precipitare ca $BaSO_4$, iar pe o altă probă se va titra cu NaOH atît H_2SO_4 cît şi HCl respectiv HNO_3. În acelaşi amestec se poate doza în prealabil HCl prin precipitare cu $AgNO_3$, urmînd ca apoi să se dozeze H_2SO_4 sau HNO_3. În amestecul H_2SO_4, HCl şi HNO_3, urmează să se dozeze aparte H_2SO_4 şi HCl, iar după titrarea tuturor cu NaOH, prin diferenţă se va calcula cantitatea de HNO_3.

2. Acizi tari în amestec cu acizi slabi. Dacă într-un amestec de acid tare şi acid slab se adaugă o soluţie de NaOH, acidul slab va începe să se neutralizeze numai după ce o parte a acidului tare a fost neutralizată, şi anume numai după ce soluţia are *p*H-ul pe care l-ar avea dacă s-ar găsi numai acidul slab. Astfel, într-un amestec de acid tare care are $c = 10^{-1}\ n$ şi un acid slab care are $K_a = 10^{-5}$ şi $c = 10^{-1}\ n$, şi dacă soluţia ar conţine numai acidul slab, *p*H-ul ar fi:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = \sqrt{5 \cdot 10^{-7}} = 7{,}07 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{şi} \quad pH = 3{,}15.$$

(S-a luat $c = \frac{10^{-1}}{2} = 5 \cdot 10^{-2}$, deoarece volumul soluţiei aproape s-a dublat, prin neutralizarea cu NaOH de aceeaşi concentraţie, adică $10^{-1}\ n$.)

La $pH = 3{,}15$, $[HCl] = 10^{-3{,}15} = 7{,}07 \cdot 10^{-4}$ şi întrucît se găseşte într-un volum dublu de soluţie, sînt $1{,}41 \cdot 10^{-3}$ mol HCl, care raportaţi la cantitatea iniţială de 10^{-1} mol reprezintă o eroare de $-1{,}41\%$, deci exactitatea titrării acidului tare va fi nesatisfăcătoare. Este evident, deci, că eroarea la titrarea acidului tare va fi întotdeauna în minus (eroare sistematică) şi că va fi cu atît mai mică cu cît acidul slab va fi mai slab şi cu cît concentraţia sa iniţială este mai mare (tabela 37).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 37

Erorile în minus la titrarea acidului tare HX de diferite concentrații în amestec cu un acid slab HA cu diferite constante de disociație și în concentrație de 10^{-1} n la începutul neutralizării sale, în %

K_a	Concentrația acidului tare HX			
	1n	10^{-1} n	10^{-2} n	10^{-3} n
10^{-3}	2,0	20,0	—	—
10^{-4}	0,64	6,4	64,0	—
10^{-5}	$2,0 \cdot 10^{-1}$	2,0	20,0	—
10^{-6}	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-1}$	6,4	64,0
10^{-7}	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	2,0	20,0
10^{-8}	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-1}$	6,4
10^{-9}	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	2,0
10^{-10}	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-1}$

Acidul slab se va neutraliza în continuare ca și cum ar fi singur în soluție, deoarece sarea alcalină fără hidroliză a acidului tare nu intervine practic în modificarea *p*H-ului, însă evident consumul de NaOH va fi mai mare, deci se va titra întotdeauna cu o eroare în plus. Exactitatea titrării acidului slab va fi din acest punct de vedere cu atît mai scăzută cu cît acidul va fi mai slab. Din punctul de vedere al variației *p*H-ului la sfîrșitul titrării acidului slab însă, titrarea acestuia va fi cu atît mai puțin exactă cu cît el va fi mai slab (v. titrarea acizilor slabi).

Dacă $K_a = 10^{-6}$, $[H^+] = \sqrt{10^{-6} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 2,24 \cdot 10^{-4}$ și $pH = 3,65$, deci cantitatea de HCl va fi $4,48 \cdot 10^{-4}$ mol, care raportată la cantitatea inițială de 10^{-1} mol, reprezintă o eroare de —0,45%.

Dacă acidul slab are $K_a = 10^{-7}$, atunci va începe să se neutralizeze de la $[H^+] = \sqrt{10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 7,07 \cdot 10^{-5}$ și $pH = 4,15$. La acest *p*H, $[HCl] = 10^{-4,15} = 7,07 \cdot 10^{-4}$ și deci cantitatea de HCl va fi de $1,41 \cdot 10^{-4}$ mol, care raportată la cantitatea inițială de 10^{-1} mol, reprezintă o eroare —0,14%, deci o titrare care ar fi suficient de exactă, privită numai din acest punct de vedere, adică făcînd abstracție de variația *p*H-ului la punctul de echivalență.

Astfel, pentru acidul care are $K_a = 10^{-6}$, pentru 1% acid titrat, $[H^+] = 10^{-6} \cdot \frac{99}{1} \approx 10^{-4}$ și $pH = 4$, deci o variație a *p*H-ului de la 3,65 la 4,00, adică de 0,35 unități de *p*H. În acest caz, cu un indicator mixt potrivit, sau cu o soluție de comparație, titrarea ar putea fi suficient de exactă.

Dacă $K_a = 10^{-7}$, atunci pentru 1% acid neutralizat:

$$[H^+] = 10^{-7} \cdot \frac{99}{1} \approx 10^{-5}$$

și $pH = 5,00$, ceea ce de la $pH = 4,15$ reprezintă o variație de *p*H de 0,85 unități.

În concluzie titrarea unui acid tare în amestec cu unul slab va fi cu atît mai exactă, cu cît acidul slab va fi mai slab şi numai dacă acesta are $K_a \leqslant 10^{-6}$, titrarea se poate efectua cu o exactitate satisfăcătoare în prezenţa unui indicator mixt sau cu ajutorul unei soluţii de comparaţie.

3. Acizi slabi în amestec. *Acizii sînt în concentraţii egale.*

Dacă se consideră doi acizi slabi HA_1 şi HA_2 în concentraţii egale şi primul este mai tare decît al doilea, atunci prin adăugarea unei baze tari se vor neutraliza parţial ambii acizi, însă cel mai tare evident într-o proporţie mai mare. În această soluţie, pentru fiecare acid în parte:

$$HA_1 \rightleftharpoons H^+ + A_1^- \text{ şi } HA_2 \rightleftharpoons H^+ + A_2^-$$

respectiv:

$$K_1 = \frac{[H^+][A_1^-]}{[HA_1]} \text{ şi } K_2 = \frac{[H^+][A_2^-]}{[HA_2]}$$

adică:

$$[H^+] = \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} \cdot K_1 = \frac{[HA_2]}{[A_1^-]} \cdot K_2,$$

de unde:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[HA_2]}{[A_2^-]} : \frac{[HA_1]}{[A_1^-]}.$$

Se vede deci că cu cît raportul $\frac{K_1}{K_2}$ este mai mare, cu atît mai mare este $[A_1^-]$ şi mai mic $[A_2^-]$, deci cu atît se va neutraliza mai mult din HA_1 şi mai puţin din HA_2.

Pentru alegerea indicatorului va fi necesar să se cunoască $[H^+]$ la primul punct de echivalenţă (100%), imediat înainte $(100 - e)\%$, şi după primul punct de echivalenţă $(100 + e)\%$.

Calculul $[H^+]$ *la primul punct de echivalenţă.* Dacă după adaosul unui echivalent de NaOH, din acidul HA_1 care este mai tare, s-a neutralizat $a\%$, atunci din acidul HA_2 s-a neutralizat $(100 - a)\%$ şi notînd concentraţia ambilor acizi cu c_1 (sînt în concentraţii egale), se obţine:

$$[A_1^-] = \frac{a \cdot c_1}{100} \text{ şi } [A_2^-] = \frac{(100 - a)c_1}{100} \text{ şi deoarece } c_1 = [HA_1] + [A_1^-],$$

rezultă că $[HA_1] = c_1 - [A_1^-] = \frac{(100 - a)c_1}{100}$ şi de asemenea, deoarece:

$c_1 = [HA_2] + [A_2^-]$, rezultă că: $[HA_2] = c_1 - [A_2^-] = \frac{a \cdot c_1}{100}$.

Dacă egalitatea $[H^+] = \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} \cdot K_1 = \frac{[HA_2]}{[A_2^-]} \cdot K_2$ se scrie sub forma:

$$[H^+]^2 = \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} \cdot \frac{[HA_2]}{[A_2^-]} \cdot K_1 \cdot K_2,$$ înlocuind pe

$[HA_1]$ și pe $[HA_2]$ cu valorile deduse anterior, se obține:
$[H^+]^2 = \frac{100-a}{a} \cdot \frac{a}{100-a} K_1 \cdot K_2 = K_1 \cdot K_2$, de unde rezultă că la primul punct de echivalență:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}.$$

De fapt, expresia corectă este următoarea:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot c}{K_1 + c}},$$

dedusă la hidroliza sărurilor acide (v. p. 94), pentru că în fond problema este identică. Neglijînd pe K_1 față de c rămîne:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}.$$

Pentru calculul % din acidul HA_1 neutralizat la punctul de echivalență, adică pentru a, se folosește relația evidentă:

$[A_1^-] = \frac{a \cdot c_1}{100}$ și cum $c_1 = [HA_1] + [A_1^-]$, rezultă

$$a = \frac{100[A_1^-]}{[HA_1] + [A_1^-]}.$$

Deoarece $K_1 = \frac{[H^+][A_1^-]}{[HA_1]}$ și $\frac{[A_1^-]}{[HA_1]} = \frac{K_1}{[H^+]}$,

care se mai poate scrie și astfel:

$$\frac{[A_1^-]}{[HA_1] + [A_1^-]} = \frac{K_1}{K_1 + [H^+]}.$$

Înlocuind în expresia lui a și totodată înlocuind și pe

$[H^+]$ cu $\sqrt{K_1 \cdot K_2}$,

se obţine :

$$a = \frac{100 \cdot K_1}{K_1 + \sqrt{K_1 \cdot K_2}} = \frac{100 \frac{K_1}{K_2}}{\frac{K_1}{K_2} + \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}}.$$

Dacă, de exemplu, constantele de disociaţie ale celor doi acizi din amestec sînt în raportul $\frac{K_1}{K_2} = 100$, atunci

$$a = \frac{10\,000}{100 + 10} = 91\%.$$

Dacă $\frac{K_1}{K_2} = 10^4$, atunci $a = \frac{10^6}{10^4 + 10^2} = 99{,}01\%$.

Aşadar, abia în cazul cînd $\frac{K_1}{K_2} = 10^4$, neutralizarea acidului mai tare are loc în proporţie de 99% :

Calculul $[H^+]$ *înainte de primul punct de echivalenţă.* Pînă la primul punct de echivalenţă, soluţia se comportă ca o soluţie tampon formată din NaA_1 şi HA_1 şi pentru care deci :

$$[H^+] = K_1 \cdot \frac{[HA_1]}{[NaA_1]}.$$

În imeidata vecinătate a primului punct de echivalenţă (se consideră pentru 98 şi 99% NaOH adăugat), trebuie luată în considerare şi neutralizarea acidului mai slab HA_2. Notînd cu x proporţia de acid HA_2 neutralizată pentru adaosul de $(100 - e)\%$ NaOH se obţine :

$$[A_1^-] = \frac{100 - (e + x)}{100} c_1, \; [A_2^-] = \frac{x}{100} c_1$$

$$[HA_1] = c_1 - [A_1^-] = \frac{e + x}{100} \cdot c_1$$

$$[HA_2] = c_1 - [A_2^-] = \frac{100 - x}{100} \cdot c_1.$$

Înlocuind în formula :

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} : \frac{[HA_2]}{[A_2^-]}$$

se obţine :

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{(e + x)x}{(100 - e - x)(100 - x)} = A,$$

care este o ecuație de gradul II, putîndu-se scrie sub forma :

$$(1 - A)x^2 + [e + A(2 \cdot 10^2 - e)]x - A(10^4 - 10^2 e) = 0$$

și deoarece $A \ll 1$, final se obține :

$$x^2 + [e + A(2 \cdot 10^2 - e)]x - A(10^4 - 10^2 e) = 0.$$

În acest stadiu, deci cînd trebuie luată în considerare și neutralizarea acidului mai slab H_2A, se poate scrie :

$$[H^+] = K_1 \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} = K_1 \frac{e + x}{100 - e - x}.$$

Calculul $[H^+]$ *după primul punct de echivalență.* Un mic exces de NaOH după primul punct de echivalență va neutraliza nu numai acidul HA_2 ci și o parte y %, din restul de acid mai tare HA_1 rămas neutralizat. În acest stadiu al titrării, deci pentru e% exces de NaOH :

$$[A_1^-] = \frac{a + y}{100} c_1 \text{ și } [HA_1] = c_1 - [A_1^-] = \frac{100 - (a + y)}{100} c_1,$$

iar

$$[A_2^-] = \frac{(100 + e) - (a + y)}{100} c_1 \text{ și } [HA_2] = c_1 - [A_2^-] = \frac{a + y - e}{100} c_1.$$

Înlocuind în formula $\frac{K_2}{K_1} = \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} : \frac{[HA_2]}{[A_2^-]}$, se obține :

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{100 - (a + y)}{a + y} \cdot \frac{(100 + e) - (a + y)}{a + y - e} = A,$$

de asemenea o ecuație de gradul II, putîndu-se scrie sub forma :

$$(1 - A)y^2 - [2 \cdot 10^2 + e(1 - A) - 2a(1 - A)]y +$$
$$+ [10^4 - ae(1 - A) - 10^2(2a - e) + a^2 - Aa^2] = 0$$

și deoarece $A \ll 1$, final se obține :

$$y^2 - (2 \cdot 10^2 + e - 2a)y + [10^4 - ae - 10^2(2a - e) + a^2 - Aa^2] = 0.$$

În acest stadiu, deci imediat după primul punct de echivalență, se poate scrie :

$$[H^+] = K_1 \frac{[HA_1]}{[HA_2]} = K_1 \frac{100 - (a + y)}{a + y - e}.$$

După primul punct de echivalență, acidul mai slab HA_2, se va titra în continuare pînă la al doilea punct de echivalență :

$$\left([H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_2}{c_2}},\ c_2 = [A_2^-]\right),$$

ca şi cum ar fi singur în soluţie, folosind consideraţiile de la titrarea prin neutralizare a acizilor slabi (v. p. 143).

Se va calcula în cele ce urmează valorile pH-ului în cazul amestecului de acid acetic ($K_1 = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$) şi acid boric ($K_2 = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$) în concentraţii 10^{-1} n.

Deoarece $\frac{K_2}{K_1} = 3{,}31 \cdot 10^{-5} = A$, folosind ecuaţia de gradul II pentru a calcula proporţia din acidul boric neutralizată la adaosul de 99% NaOH ($e = 1$) adică pe x, se găseşte final $x^2 + 1{,}003x - 0{,}328 = 0$, pentru care $x = 0{,}26$ şi $[H^+]_{99\%} = 1{,}75 \cdot 10^{-5} \frac{1 + 0{,}256}{99 - 0{,}256} = 2{,}23 \cdot 10^{-7}$ şi pH $= 6{,}65$.

La primul punct de echivalenţă :

$$[H^+]_{100\%} = \sqrt{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 5{,}8 \cdot 10^{10}} = 1{,}008 \cdot 10^{-7} \text{ şi } p\text{H} = 7{,}00.$$

Pentru a calcula $[H^+]$ la 1% exces de NaOH ($e = 1$), va trebui mai întîi să se calculeze a, adică :

$$a = \frac{100\frac{K_1}{K_2}}{\frac{K_1}{K_2} + \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}} = \frac{100 \cdot 3{,}02 \cdot 10^4}{3{,}02 \cdot 10^4 + 1{,}74 \cdot 10^2} = 99{,}42\%.$$

Cu ajutorul acestei valori, ecuaţia de gradul II în y va fi de forma : $y^2 - 2{,}16y + 0{,}54 = 0$, pentru care $y = 0{,}32$ şi :

$$[H^+]_{101\%} = 1{,}75 \cdot 10^{-5} \frac{100 - (99{,}42 + 0{,}32)}{99{,}42 + 0{,}32} = 4{,}56 \cdot 10^{-8} \text{ şi } p\text{H} = 7{,}34.$$

Rezultă deci că la titrarea acidului acetic pentru o eroare de $\pm 1\%$, ΔpH $= 7{,}34 - 6{,}65 = 0{,}69$ şi prin urmare se va folosi fie un indicator mixt, fie o soluţie de comparaţie.

La al doilea punct de echivalenţă :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_2}{c_2}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 5{,}8 \cdot 10^{-10}}{3{,}33 \cdot 10^{-2}}} = 1{,}32 \cdot 10^{-11} \text{ şi } p\text{H} = 10{,}88.$$

Desigur, titrarea directă a acidului boric va fi însoţită de erori mari, deoarece sarea alcalină rezultată este puternic hidrolizată. În cazul de faţă, după virajul indicatorului la primul punct de echivalenţă, acidul boric se va doza cu NaOH după prealabila sa complexare cu un poliol (v. p. 144).

Pentru generalizarea teoriei titrării amestecurilor de acizi slabi în concentraţii egali, în tabela 38 se dau valorile x pentru $e = -1\%$ şi y pentru $e = +1\%$ (v. p. 155) la diferite raporturi $\frac{K_1}{K_2}$. Cu ajutorul acestor date s-au calculat apoi valorile pH-ului în jurul primului punct de echivalenţă şi pentru diferite valori ale celor două constante de disociaţie K_1 şi K_2.

În general, în cazul amestecurilor de acizi slabi, variația pH-ului în jurul primului punct de echivalență este mică $\left(\text{abia la } \frac{K_1}{K_2} = 10^6,\ \Delta p\text{H} \approx 2\right)$ și, de aceea, ca o regulă generală, folosirea amestecurilor de indicatori sau a soluțiilor de comparație este necesară. Dacă $\Delta p\text{H} = 0{,}40 - 2{,}00$, se vor putea folosi și indicatori care au una dintre limitele intervalului de viraj cuprinsă între $p\text{H} = (p\text{H})_{100\%} - \frac{1}{2}\Delta p\text{H}$ și $p\text{H} = (p\text{H})_{100\%} + \frac{1}{2}\Delta p\text{H}$.

Cu ajutorul valorilor ΔpH (pentru $e = \pm 1\%$) și $\lg \frac{K_1}{K_2}$ s-a alcătuit graficul din fig. 22, care permite determinarea variației pH-ului din jurul primului punct de echivalență, precum și alegerea indicatorului la titrarea unui amestec de doi acizi în concentrații egale.

Pentru a calcula valorile pH pentru 99% și 101% adaos de NaOH în jurul primului punct de echivalență pentru alte raporturi $\frac{K_1}{K_2}$ decît cele trecute în tabelă, se procedează în modul următor:

Tabela 38

Valorile pH-ului și ΔpH-ului în jurul primului punct de echivalență la diferite raporturi $\frac{K_1}{K_2}$ și pentru acizi diferiți

$\frac{K_1}{K_2}$	a %	x 99%, $e=1$	y 101%, $e=1$	K_1	K_2	pH 99%	pH 100%	pH 101%	ΔpH $e=\pm 1\%$
10^4	99,01	$6{,}11 \cdot 10^{-1}$	$3{,}81 \cdot 10^{-1}$	10^{-3}	10^{-7}	4,78	5,00	5,22	0,42
				10^{-4}	10^{-8}	5,78	6,00	6,22	
				10^{-5}	10^{-9}	6,78	7,00	7,22	
				10^{-6}	10^{-10}	7,78	8,00	8,22	
				10^{-7}	10^{-11}	8,78	9,00	9,22	
10^5	99,685	$9{,}07 \cdot 10^{-2}$	$2{,}2 \cdot 10^{-1}$	10^{-3}	10^{-8}	4,96	5,50	6,03	1,08
				10^{-4}	10^{-9}	5,96	6,50	7,03	
				10^{-5}	10^{-10}	6,96	7,50	8,03	
				10^{-6}	10^{-11}	7,96	8,50	9,03	
				10^{-7}	10^{-12}	8,96	9,50	10,03	
10^6	99,90	$9{,}9 \cdot 10^{-3}$	$9{,}01 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}	10^{-9}	4,99	6,00	7,01	2,02
				10^{-4}	10^{-10}	5,99	7,00	8,01	
				10^{-5}	10^{-11}	6,99	8,00	9,01	
				10^{-6}	10^{-12}	7,99	9,00	10,01	
				10^{-7}	10^{-13}	8,99	10,00	11,01	

Scanned with OKEN Scanner

a) se calculează $[H^+]_{100\%}$ cu ajutorul formulei: $[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$;

b) se determină cu ajutorul graficului din fig. 22, valoarea ΔpH corespunzătoare ($e = \pm 1\%$);

c) $(p\text{H})_{99\%} = (p\text{H})_{100\%} - \frac{1}{2}\Delta p\text{H}$ și $(p\text{H})_{101\%} = (p\text{H})_{100\%} + \frac{1}{2}\Delta p\text{H}$.

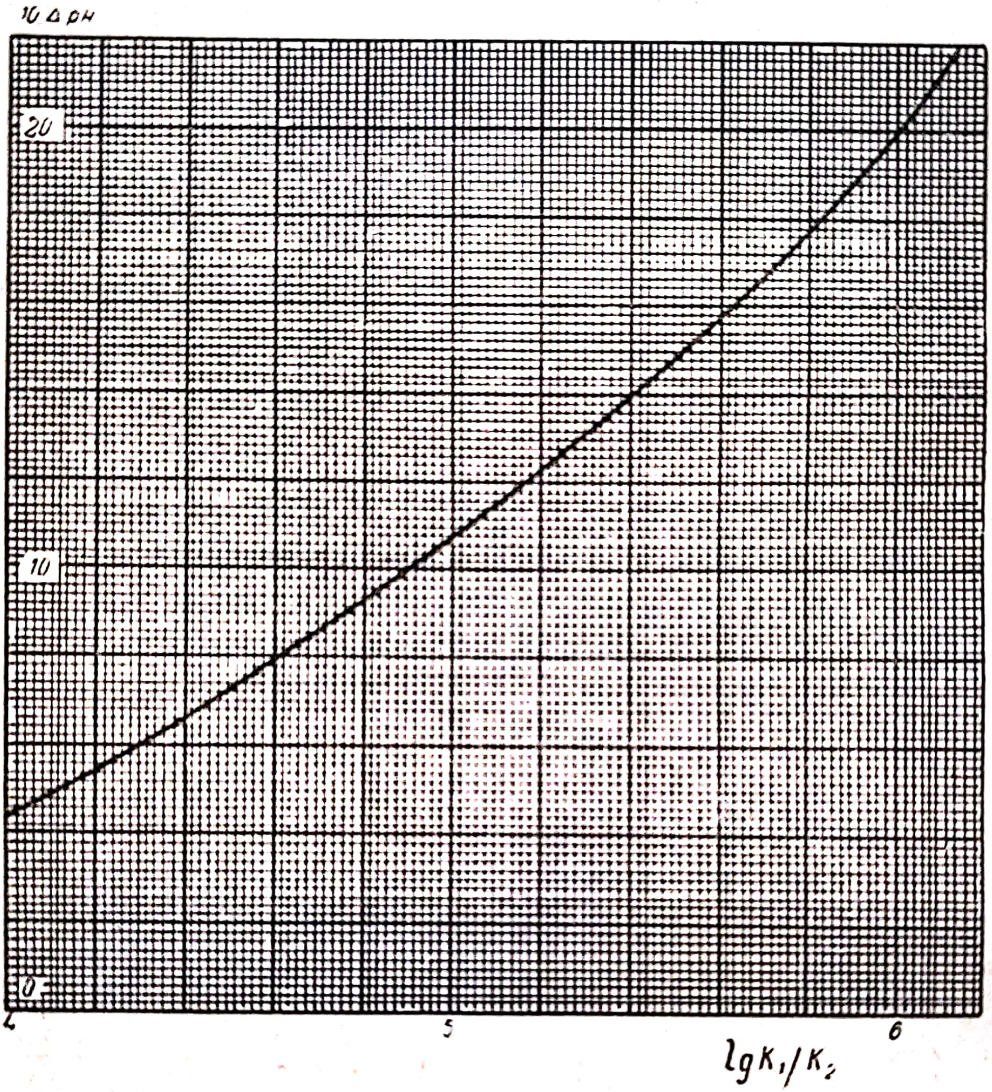


Fig. 22. Variația pH-ului în jurul primului punct de echivalență (ΔpH) la titrarea amestecurilor de acizi în funcție de raportul lg $\frac{K_1}{K_2}$, pentru $e = \pm 1\%$.

Acizii sînt în concentrații diferite. Deoarece la adaosul unui echivalent de NaOH, s-a neutralizat parțial fiecare acid, rezultă că în acest moment al titrării în soluție:

$$c_1 = [HA_1] + [A_1^-]$$

și

$$c_2 = [HA_2] + [A_2^-],$$

în care c_2 este concentrația acidului mai slab, și dacă $\frac{c_1}{c_2} = r$, adică

$$\text{dacă } c_2 = \frac{c_1}{r},\ \frac{c_1}{r} = [HA_2] + [A_2^-].$$

La punctul de echivalență deci:

$$c_1 = [A_1^-] + [A_2^-].$$

Luînd în considerare disociația acidului HA_1 din care se mai găsește la punctul de echivalență o cantitate oarecare, se obține

$$K_1 = \frac{[A_1^-][H^+]}{[HA_1]} \text{ sau } \frac{[A_1^-]}{[HA_1]} = \frac{K_1}{[H^+]},$$

care se mai poate scrie și sub forma:

$$\frac{[A_1^-]}{[HA_1]+[A_1^-]} = \frac{K_1}{K_1+[H^+]}.$$

Deoarece $[HA_1] + [A_1^-] = c_1$, după înlocuire se obține:

$$\frac{[A_1^-]}{c_1} = \frac{K_1}{K_1+[H^+]}, \text{ de unde } [A_1^-] = \frac{K_1 \cdot c_1}{K_1+[H^+]}.$$

Luînd în considerare disociația acidului HA_2 care se găsește de asemenea la punctul de echivalență,

$$K_2 = \frac{[A_2^-][H^+]}{[HA_2]} \text{ sau } \frac{[A_2^-]}{[HA_2]} = \frac{K_2}{[H^+]},$$

care se mai poate scrie și sub forma:

$$\frac{[A_2^-]}{[HA_2]+[A_2^-]} = \frac{K_2}{K_2+[H^+]}.$$

Deoarece $[HA_2] + [A_2^-] = \frac{c_1}{r}$, după înlocuire rezultă:

$$\frac{[A_2^-]}{\frac{c_1}{r}} = \frac{K_2}{K_2+[H^+]}, \text{ de unde: } [A_2^-] = \frac{K_2 \cdot c_1}{r(K_2 + [H^+])}.$$

Pentru că la primul punct de echivalență $c_1 = [A_1^-] + [A_2^-]$, înlocuind pe $[A_1^-]$ și pe $[A_2^-]$ cu valorile lor se obține:

$$c_1 = \frac{K_1 \cdot c_1}{K_1 + [H^+]} + \frac{K_2 \cdot c_1}{r(K_2 + [H^+])},$$

care este o ecuaţie de gradul II, de forma :

$$[H^+]^2 + \left(K_2 - \frac{K_2}{r}\right)[H^+] - \frac{K_1 \cdot K_2}{r} = 0.$$

Neglijînd termenul $\left(K_2 - \frac{K_2}{r}\right)[H^+]$, rezultă pentru primul punct de echivalenţă :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2}{r}}.$$

Aşa după cum s-a arătat, r este raportul dintre concentraţia acidului mai tare şi concentraţia acidului mai slab.

Astfel, în cazul unui amestec de acid acetic şi acid boric, dacă $[CH_3COOH] = 5\,[H_3BO_3]$, atunci la echivalenţă :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 5{,}8 \cdot 10^{-10}}{5}} = 4{,}51 \cdot 10^{-8} \text{ şi } = pH = 7{,}35.$$

Variaţia pH-ului în jurul punctului de echivalenţă va fi în general aceeaşi ca şi în cazul concentraţiilor egale ; va trebui numai să se folosească un alt amestec de indicatori sau o altă soluţie de comparaţie.

f. Neutralizarea acizilor polivalenţi (polibazici)

Deoarece un acid polivalent se comportă în soluţie întocmai ca un amestec de acizi slabi de tărie diferită, dar în concentraţii egale, toate consideraţiile expuse la neutralizarea amestecurilor de acizi slabi în concentraţii egale vor fi valabile şi pentru neutralizarea acizilor polivalenţi.

La neutralizarea primei trepte de disociaţie a acidului polivalent se calculează pH-ul, folosind formula :

$$[H^+]_1 = \sqrt{K_1 \cdot K_2}.$$

La neutralizarea treptei a doua, se calculează pH-ul folosind aceeaşi formulă, dar care foloseşte celelalte constante de disociaţie, deci :

$$[H^+]_2 = \sqrt{K_2 \cdot K_3}$$

şi în general pentru neutralizarea în treapta $n-1$:

$$[H^+]_{n-1} = \sqrt{K_{n-1} \cdot K_n}.$$

Pentru neutralizarea în ultima treaptă se consideră cazul ca la un acid slab care are constanta de disociație K_n și deci la ultima echivalență:

$$[H^+]_n = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_n}{c}},$$

în care c este concentrația molară a sării Na_nA la ultimul punct de echivalență. În concluzie, pentru neutralizarea la ultima treaptă a unui acid polivalent, se aplică toate considerațiile expuse la neutralizarea acizilor slabi cu baze tari.

Formulele cu ajutorul cărora se calculează $[H^+]$ la neutralizarea în trepte intermediare ca și la ultima treaptă au fost deduse, presupunînd că hidroliza sării formate la neutralizarea în treapta anterioară este practic împiedicată la pH-ul mai alcalin la care are loc neutralizarea în treapta respectivă.

Pentru calculul curbei de titrare se va considera acidul fosforic ($K_1 = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 1{,}30 \cdot 10^{-12}$), de concentrație inițială 10^{-1} m.

La început, pînă nu se adaugă NaOH, $[H^+] = \sqrt{K_1 c} = \sqrt{7{,}12 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}} = 2{,}74 \cdot 10^{-2}$ și pH $= 1{,}56$.

După adaosul de NaOH pînă aproape de primul punct de echivalență rezultă o soluție tampon pentru care $[H^+] = K_1 \frac{[H_3PO_4]}{[NaH_2PO_4]}$.

În jurul primului punct de echivalență, pentru a calcula $[H^+]$, se folosesc considerațiile și formulele deduse pentru amestecurile de acizi în concentrații egale (v. p. 152).

În continuare, pînă la al doilea punct de echivalență, apare de asemenea o soluție tampon pentru care: $[H^+] = K_2 \frac{[NaH_2PO_4]}{[Na_2HPO_4]}$.

În jurul celui de-al doilea punct de echivalență se procedează ca și în jurul primului punct de echivalență.

Mai departe, pînă la al treilea punct de echivalență apare o nouă soluție tampon pentru care $[H^+] = K_3 \frac{[Na_2HPO_4]}{[Na_3PO_4]}$.

Rezultatele calculului sînt trecute în tabela 39 și în fig. 23.

Primul considerent care trebuie luat în seamă la neutralizarea unui acid polivalent, într-una din treptele intermediare, trebuie să fie acela dacă raportul $\frac{K_n}{K_{n+1}}$, $\frac{K_1}{K_2}$ sau $\frac{K_2}{K_3}$ etc. este suficient de mare ca titrarea să fie suficient de exactă. Numai dacă raportul $\frac{K_n}{K_{n+1}} \geqslant 10^4$ se poate considera că titrarea în treapta n-a va fi suficient de exactă. Chiar dacă raportul $\frac{K_n}{K_{n+1}} \geqslant 10^4$ se va titra în general cu ajutorul soluțiilor de comparație și numai la valori foarte

Tabela 39

Valorile pH-ului corespunzătoare unor momente ale titrării acidului fosforic în concentrație 10^{-1} *m* cu NaOH

%	0	50	90	99	100	101	110	150	190	199	200	201	210	250	290	299	300	301	310
pH	1,56	2,12	3,08	4,10	4,66	5,22	6,25	7,21	8,16	9,13	9,55	9,97	10,93	11,89	12,14	12,175	12,18	12,185	12,24
ΔpH				→	1,12	←	→		0,84			←	→			←	0,01		←

mari ale acestui raport (10^6—10^7) se va putea titra fără ajutorul acestor soluții (v. tabela 38).

Sînt mulți acizi polivalenți la care $\frac{K_n}{K_{m+1}} < 10^4$ și deci nu se vor putea titra suficient de exact la o treaptă intermediară, dar au $K_{ultim} > 10^{-9}$ și se vor putea deci titra la treapta

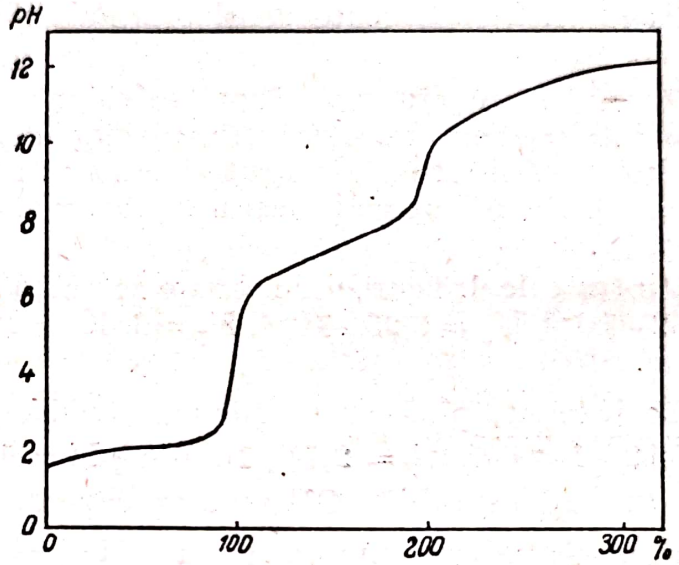


Fig. 23. Curba de titrare a acidului fosforic cu NaOH

ultimă. Astfel, de exemplu, acidul glutaric ($K_1 = 4{,}58 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 3{,}89 \cdot 10^{-6}$), acidul malonic ($K_1 = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2{,}03 \cdot 10^{-6}$), acidul oxalic ($K_1 = 6{,}5 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$) etc.

Mai rar întîlniți sînt acizii care se pot titra suficient de exact în toate treptele. Un asemenea acid este de exemplu acidul cromic

$$\left(K_1 = 1{,}8 \cdot 10^{-1},\ K_2 = 3{,}2 \cdot 10^{-7},\ \frac{K_1}{K_2} = 5{,}62 \cdot 10^5 \text{ și } K_2 \approx 10^{-7}\right)$$

1. Dozarea unor acizi polivalenți. *Dozarea acidului carbonic* ($K_1 = 3{,}72 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5{,}73 \cdot 10^{-11}$). Deoarece în treapta a doua, acidul carbonic este prea slab, nu se va putea titra pînă la carbonat neutru, acesta fiind

puternic hidrolizat, dar pentru că $\frac{K_1}{K_2} = \frac{3{,}72 \cdot 10^{-7}}{5{,}73 \cdot 10^{-11}} = 6{,}49 \cdot 10^3$, rezultă că pînă la carbonat acid se va putea titra relativ puțin exact.

La punctul de echivalență :

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = \sqrt{3{,}72 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}73 \cdot 10^{-11}} = 4{,}62 \cdot 10^{-9} \text{ și } pH = 8{,}34 ;$$

se va titra deci față de fenolftaleină.

Proporția neutralizării în prima treaptă va fi :

$$a = \frac{100 \frac{K_1}{K_2}}{\frac{K_1}{K_2} + \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}} = 98{,}8\% \quad \text{(p. 154).}$$

Deoarece în timpul lucrului o parte din acidul carbonic se va pierde sub formă de CO_2 (din cauza agitării), se efectuează întîi o titrare ajutătoare. În titrarea propriu-zisă se adaugă, dintr-o dată și fără să se agite soluția, toată cantitatea de NaOH folosită la titrarea ajutătoare, după care apoi se definitivează titrarea pînă la roz mai închis.

Cantitatea de CO_2 din proba luată în analiză va fi :

$$g\ CO_2 = \frac{n \cdot T \cdot 44{,}01}{40{,}005},$$

în care n și T sînt ml și titrul soluției de NaOH.

Dozarea acidului fosforic. ($K_1 = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 1{,}30 \cdot 10^{-12}$) În treapta a treia, acidul fosforic este prea slab, astfel încît nu se poate titra pînă la fosfat terțiar, dar deoarece :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{7{,}52 \cdot 10^{-3}}{6{,}23 \cdot 10^{-8}} = 1{,}21 \cdot 10^5 \text{ și}$$

$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{6{,}23 \cdot 10^{-8}}{1{,}30 \cdot 10^{-12}} = 4{,}79 \cdot 10^4,$$

acidul fosforic se va putea titra cu NaOH pînă la fosfat primar sau pînă la fosfat secundar.

La primul punct de echivalență :

$$[H^+] = \sqrt{7{,}52 \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}23 \cdot 10^{-8}} = 2{,}17 \cdot 10^{-5} \text{ și } pH = 4{,}66.$$

Se va titra deci în prezență de verde de brom-crezol la trecerea de la galben la albastru, sau în prezență de roșu-metil la portocaliu-roșiatic, folosindu-se totodată o soluție de comparație care conține fosfat primar de sodiu sau de potasiu.

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de acid fosforic din proba luată în analiză va fi:

$$g\ H_3PO_4 = \frac{n \cdot T \cdot 98}{40{,}005}.$$

La neutralizarea pînă la fosfat secundar:

$$[H^+] = \sqrt{6{,}13 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-12}} = 2{,}85 \cdot 10^{-10} \text{ şi } pH = 9{,}55.$$

Se va titra deci în prezenţă de timolftaleină pînă la albastru slab. Titrarea se poate efectua şi în prezenţă de fenolftaleină pînă la roz, însă în acest caz pentru a împiedica hidroliza fosfatului secundar în scopul unui viraj mai net al indicatorului, în soluţie se adaugă NaCl, astfel încît soluţia să fie semisaturată. În aceste condiţii exactitatea titrării este de aproximativ 1%.

Cantitatea de acid fosforic din proba luată în analiză va fi:

$$g\ H_3PO_4 = \frac{n \cdot T \cdot 49}{40{,}005}.$$

Dozarea acidului sulfuros. ($K_1 = 1{,}72 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6{,}24 \cdot 10^{-8}$) Acidul sulfuros se poate titra pînă la treapta a doua, folosind o soluţie de comparaţie sau un indicator mixt. La neutralizarea pînă la sulfit neutru:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6{,}24 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 1{,}12 \cdot 10^{-10} \text{ şi } pH = 9{,}95.$$

Se va titra deci în prezenţă de timolftaleină şi în prezenţa clorurii de sodiu în scopul împiedicării hidrolizei, deoarece în acest mod titrarea este mai exactă.

Cantitatea de H_2SO_3 din proba luată în lucru va fi:

$$g\ H_2SO_3 = \frac{n \cdot T \cdot 41{,}04}{40{,}005}.$$

Deoarece $\frac{K_1}{K_2} = \frac{1{,}72 \cdot 10^{-2}}{6{,}24 \cdot 10^{-8}} = 2{,}76 \cdot 10^5$, acidul sulfuros se va titra exact şi în treapta întîi, cînd:

$$[H^+] = \sqrt{1{,}72 \cdot 10^{-2} \cdot 6{,}24 \cdot 10^{-8}} = 3{,}28 \cdot 10^{-5} \text{ şi } pH = 4{,}48.$$

Se va folosi deci metiloranjul la galben, sau mai bine verdele brom-crezol (de la galben la albastru). Titrarea exactă se efectuează în atmosferă de gaz inert (de azot), deoarece mai ales în timpul neutralizării are loc oxidarea parţială a acidului sulfuros la acid sulfuric. Utilizarea unei soluţii de comparaţie ridică exactitatea titrării.

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de acid sulfuros din proba luată în analiză va fi :

$$g\ H_2SO_3 = \frac{n \cdot T \cdot 82{,}08}{40{,}005}.$$

Ca și în cazul acidului carbonic, din cauza pierderilor datorite agitării soluției, se va efectua în prealabil o titrare ajutătoare și apoi titrarea definitivă la care se adaugă dintr-o dată și fără agitare tot volumul din soluția de NaOH, după care se definitivează titrarea.

Analiza amestecului de acid sulfuros și acid sulfuric. Se neutralizează cu NaOH pînă la $pH \approx 4{,}50$, în prezență de metiloranj sau de verde bromcrezol (n_1 ml). Pe o altă probă se titrează cu NaOH, pînă la $pH \approx 10{,}00$, în prezență de timolftaleină (n_2 ml). Diferența între consumul de NaOH de la titrarea în prezență de timolftaleină și între aceea în prezență de metiloranj, constituie cantitatea de NaOH pentru trecerea de la sulfit acid la sulfit neutru și va fi egală cu aceea necesară pentru neutralizarea pînă la sulfit acid. Deci, scăzînd din consumul de NaOH folosit pentru neutralizarea în prezență de metiloranj, diferența sus-amintită, rezultă consumul de NaOH pentru neutralizarea acidului sulfuric.

Deci, pentru neutralizarea H_2SO_3 pînă la sulfit acid s-au folosit $(n_2 - n_1)$ ml soluție de NaOH, iar pînă la sulfit neutru evident $2(n_2 - n_1)$. Pentru neutralizarea H_2SO_4 s-au folosit $n_1 - (n_2 - n_1) = (2n_1 - n_2)$ ml soluție NaOH.

Acidul oxalic ($K_1 = 6{,}5 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$).

Deoarece raportul $\frac{K_1}{K_2} = 1{,}07 \cdot 10^3$, acidul oxalic nu se va titra exact pînă la oxalat monosodic. În schimb se poate titra exact, chiar cu o eroare $\pm$ 0,1% pînă la oxalat disodic, cînd :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6{,}1 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 3{,}49 \cdot 10^{-9} \text{ și } pH = 8{,}46.$$

Se va titra deci cu NaOH în prezență de fenolftaleină pînă la roz.

Mulți acizi organici nu se pot doza prin neutralizare la trepte intermediare, din aceleași motive ca și acidul oxalic (acidul tartric, citric, malic, fumaric, ftalic, succinic, malonic etc.). Se pot titra în schimb pînă la treapta ultimă, dacă nu este prea slab în această ultimă treaptă.

Cantitatea de acid oxalic din proba luată în analiză va fi :

$$g\ H_2C_2O_4 = \frac{n \cdot T \cdot 63{,}034}{40{,}005}.$$

2. Dozarea sărurilor acide. Sărurile acide se pot doza prin neutralizare pînă la sare neutră, dacă în ultima treaptă acidul slab nu este prea slab (se iau în considerare cele expuse la neutralizarea acizilor slabi cu baze tari).

Dacă este posibil, se va neutraliza sarea acidă pînă la o altă treaptă intermediară, ceea ce va fi posibil dacă raportul $\frac{K_n}{K_{n+1}} \geqslant 10^4$, în care K_n

este constanta de disociaţie a acidului polibazic în treapta la care se neutralizează sarea acidă.

Dozarea sulfitului acid. Se va neutraliza cu NaOH pînă la sulfit neutru în prezenţă de timolftaleină (v. neutralizarea acidului sulfuros pînă la sulfit neutru, p. 164).

Cantitatea de sulfit acid din proba luată în analiză va fi:

$$g\ NaHSO_3 = \frac{n \cdot T \cdot 104{,}07}{40{,}005}.$$

Dozarea fosfatului primar. Se va neutraliza cu NaOH pînă la fosfat secundar, exact în aceleaşi condiţii ca şi acidul fosforic pînă la fosfat secundar (v. p. 163).

Cantitatea de fosfat primar din proba luată în analiză va fi:

$$g\ MeH_2PO_4 = \frac{n \cdot T \cdot MeH_2PO_4}{40{,}005}.$$

g. Titrarea sărurilor cu hidroliză (Titrimetria prin reacţii de deplasare)

Prin reacţii de deplasare se înţeleg în general reacţiile dintre sărurile cu hidroliză alcalină şi acizii tari, pe de o parte, şi dintre sărurile cu hidroliză acidă şi bazele tari pe de altă parte. Prima categorie de reacţii de deplasare se poate scrie în modul următor:

$$NaA + HX \rightleftharpoons NaX + HA,$$

respectiv:

$$A^- + H^+ \rightleftharpoons HA;$$

iar cea de-a doua se poate scrie astfel:

$$BX + NaOH \rightleftharpoons NaX + BOH,$$

respectiv:

$$B^+ + OH^- \rightleftharpoons BOH.$$

În cazul primei categorii de reacţii există următorul echilibru:

$$\begin{array}{rcl} NaA & = & Na^+ + A^- \\ & & + \quad\ + \\ HX & = & X^- + H^+ \\ & & \| \quad\ \uparrow\downarrow \\ X^- + Na^+ & & HA. \end{array}$$

Anionul A^- este o bază mai mare decît anionul X^- (Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-) deci are pentru ionul H^+ o afinitate mai mare decît anionul X^- şi de aceea,

în fond, are loc o deplasare a acestui anion din acidul HX, provocată de anionul A^-.

Pentru cea de-a doua categorie de reacții de deplasare, în soluție există următorul echilibru:

$$\begin{array}{ccccc} BX & = & X^- & + & B^+ \\ & & + & & + \\ NaOH & = & Na^+ & + & OH^- \\ & & \| & & \Updownarrow \\ & & X^- + Na^+ & & BOH. \end{array}$$

Cationul B^+ este deci un acid mai tare decît cationul Na^+, are deci pentru anionul OH^- o mai mare afinitate decît cationul Na^+ și de aceea, în fond, are loc o deplasare a cationului Na^+ din NaOH provocată de cationul B^+.

În reacțiile de deplasare, echilibrul va fi cu atît mai mult deplasat spre dreapta, cu cît acidul slab, respectiv baza slabă care rezultă, este mai puțin disociat.

1. Titrarea sărurilor cu hidroliză alcalină ale acizilor monovalenți. Curba de titrare. După cum s-a arătat, reacția de deplasare a unui acid slab se poate scrie în modul următor:

$$NaA + HX = NaX + HA.$$

Variația pH-ului în jurul punctului de echivalență, respectiv raportul $\frac{\Delta p\mathrm{H}}{\Delta V}$ va fi cu atît mai mare, cu cît acidul rezultat va fi mai stabil, deci mai puțin disociat. Pentru a stabili condițiile de care depinde exactitatea titrării, urmează să se calculeze curba de titrare.

La început, pînă nu se adaugă HX (HCl), $[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{c}}$, în care c este concentrația molară a sării NaA.

Pînă la punctul de echivalență, în soluție se află acidul HA și sarea NaA și deci pentru constanta de disociere a acidului slab avem expresia:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]},$$

în care

$$[A^-]_{total} = [A^-]_{NaA} + [A^-]_{HA} = c + [H^+] \text{ și } [HA] = [HA]_{total} - [H^+] = a - [H^+].$$

Pînă aproape de punctul de echivalență, deoarece $[A^-]$ este mare, $[A^-]_{HA} \ll [A^-]_{NaA}$ și se poate neglija. Tot astfel $[H^+] \ll [HA]_{total}$ și se poate neglija. Final se poate scrie:

$$K_a \approx \frac{[H^+][A^-]_{total}}{[HA]_{total}}, \text{ respectiv } [H^+] \approx K_a \frac{[HA]}{[NaA]} \approx K_a \cdot \frac{a}{c}.$$

Aproape de punctul de echivalenţă nu se mai pot face aproximările de mai sus şi, prin urmare :

$$K_a = \frac{[H^+]\,(c + [H^+])}{a - [H^+]} \text{ sau } [H^+]^2 + (c + K_a)[H^+] - aK_a = 0,$$

de unde $[H^+] = -\frac{c + K_a}{2} + \sqrt{\frac{(c + K_a)^2}{4} + aK_a}$.

La punctul de echivalenţă în soluţie este numai acidul slab HA şi deci $[H^+] \approx \sqrt{aK_a}$.

După punctul de echivalenţă în soluţie este acidul slab HA şi acidul tare HX (HCl). Pentru constanta de disociere a acidului slab avem expresia :

$$K_a = \frac{[H^+]_{total} \cdot [A^-]}{[HA]}, \text{ în care } [H^+]_{total} = [H^+]_{HA} + [H^+]_{HX} =$$

$$= x + [HX] = x + b \text{ şi } [HA] = [HA]_{total} - [H^+]_{HA} = a - x.$$

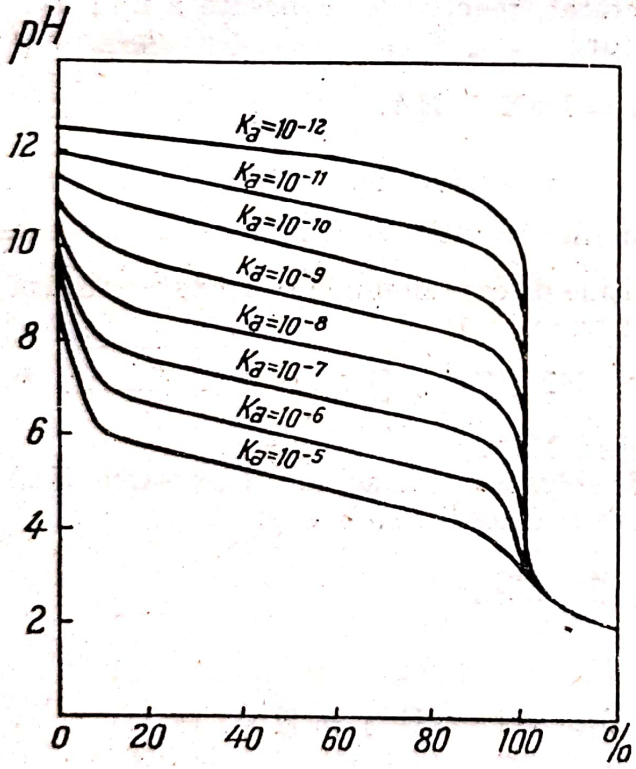


Fig. 24. Curbele de titrare cu HCl a sărurilor cu hidroliză alcalină ale acizilor slabi monovalenţi în concentraţie $10^{-1}n$.

Prin urmare :

$$K_a = \frac{(x + b)\,x}{a - x}$$

sau $x^2 + (b + K_a)x - aK_a = 0,$

de unde :

$$x = -\frac{b + K_a}{2} + \sqrt{\frac{(b + K_a)^2}{4} + a \cdot K_a},$$

astfel încît $pH = -\lg (x + b)$.

Mai departe, după punctul de echivalenţă, $[H^+]_{HA} \ll [H^+]_{HX}$ şi deci $pH = -\lg [HX]$.

În tabela 40 se dau valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării diferitelor săruri alcaline ale unor acizi slabi în concentraţie $10^{-2}n$, iar în fig. 24 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare.

În tabela 41 se dau valorile pH-ului din imediata apropiere a punctului de echivalenţă la titrarea cu HCl a diferitelor săruri cu hidroliză alcalină, pentru concentraţiile $1n$, $10^{-1}n$ şi $10^{-2}n$.

În fig. 25 sînt reprezentate curbele de titrare ale sării NaA, pentru $K_a = 10^{-8}$ și la concentrațiile $1n$, $10^{-1}\,n$ și $10^{-2}\,n$.

Tabela 40

Valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării cu HCl a unor săruri alcaline ale unor acizi slabi monovalenți în concentrație $10^{-1}\,n$

K_a	pH										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	120%
10^{-12}	12,50	12,40	12,00	11,05	10,00	9,00	6,65	4,30	3,30	2,32	2,04
10^{-11}	12,00	11,70	11,00	10,05	9,00	8,00	6,15	4,30	3,30	2,32	2,04
10^{-10}	11,50	10,95	10,00	9,05	8,00	7,00	5,65	4,30	3,30	2,32	2,04
10^{-9}	11,00	9,95	9,00	8,05	7,00	6,00	5,15	4,30	3,30	2,32	2,04
10^{-8}	10,50	8,95	8,00	7,05	6,00	5,00	4,65	4,30	3,30	2,32	2,04
10^{-7}	10,00	7,95	7,00	6,05	5,00	4,31	4,15	4,02	3,30	2,32	2,04
10^{-6}	9,50	6,95	6,00	5,05	4,00	3,70	3,65	3,60	3,30	2,32	2,04
10^{-5}	9,00	5,95	5,00	4,05	3,31	3,17	3,15	3,12	2,99	2,32	2,04

Tabela 41

Valorile pH-ului din imediata apropiere a punctului de echivalență la titrarea cu HCl a diferitelor săruri cu hidroliză alcalină pentru concentrațiile $1n$, $10^{-1}\,n$ și $10^{-2}\,n$

K_a	$1\,n$					$10^{-1}\,n$					$10^{-2}\,n$				
	99 %	99,9 %	100 %	100,1 %	101 %	99 %	99,9 %	100 %	100,1 %	101 %	99 %	99,9 %	100 %	100,1 %	101 %
10^{-12}	10,00	9,00	6,15	3,30	2,30	10,00	9,00	6,65	4,30	3,30	10,00	9,00	7,00	5,30	4,30
10^{-11}	9,00	8,00	5,65	3,30	2,30	9,00	8,00	6,15	4,30	3,30	9,00	8,00	6,65	5,30	4,30
10^{-10}	8,00	7,00	5,15	3,30	2,30	8,00	7,00	5,65	4,30	3,30	8,00	7,00	6,15	5,30	4,30
10^{-9}	7,00	6,00	4,65	3,30	2,30	7,00	6,00	5,15	4,30	3,30	7,00	6,00	5,65	5,30	4,30
10^{-8}	6,00	5,00	4,15	3,30	2,30	6,00	5,00	4,65	4,30	3,30	6,00	5,30	5,15	5,00	4,30
10^{-7}	5,00	4,07	3,65	3,23	2,30	5,00	4,30	4,15	4,00	3,30	5,07	4,70	4,65	4,60	4,23
10^{-6}	4,00	3,30	3,15	3,00	2,30	4,00	3,70	3,65	3,60	3,30	4,31	4,17	4,15	4,13	3,99
10^{-5}	3,07	2,70	2,65	2,60	2,23	3,30	3,17	3,15	3,12	2,99	3,75	3,66	3,65	3,64	3,59

Scanned with OKEN Scanner

În tabela 42 se dau variaţiile pH-ului (ΔpH) în jurul punctului de echivalenţă, pentru erorile de $\pm 1\%$ şi $\pm 0{,}1\%$ la titrarea diferitelor săruri cu hidroliză alcalină.

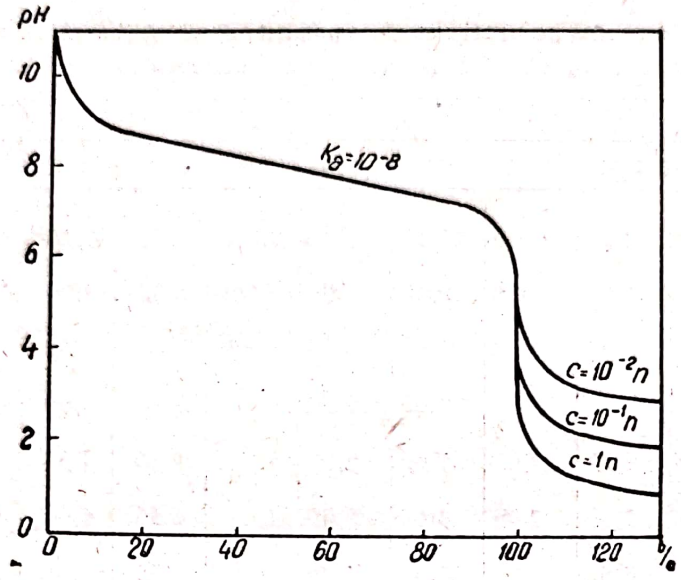


Fig. 25. Curbele de titrare cu HCl a unei sări cu hidroliză alcalină, $K_a = 10^{-8}$, la concentraţiile $1n$, $10^{-1}n$ şi $10^{-2}n$.

Din datele cuprinse în tabela 42, precum şi din figurile 24 şi 25 rezultă că variaţia pH-ului în jurul punctului de echivalenţă, ΔpH, este cu atît mai mare, adică titrarea va fi cu atît mai exactă, cu cît concentraţia sării este mai mare şi cu cît hidroliza sării va fi mai puternică, respectiv cu cît acidul slab care va fi deplasat va fi mai slab.

Tabela 42

Variaţia pH-ului (ΔpH) în jurul punctului de echivalenţă, pentru erorile de $\pm 1\%$ şi $\pm 0{,}1\%$ la titrarea cu HCl a diferitelor săruri cu hidroliză alcalină

K_a	ΔpH					
	$e=\pm 1\%$			$e=\pm 0{,}1\%$		
	$c=1\ n$	$c=10^{-1}\ n$	$c=10^{-2}\ n$	$c=1\ n$	$c=10^{-1}\ n$	$c=10^{-2}\ n$
10^{-12}	7,70	6,70	5,70	5,70	4,70	3,70
10^{-11}	6,70	5,70	4,70	4,70	3,70	2,70
10^{-10}	5,70	4,70	3,70	3,70	2,70	1,70
10^{-9}	4,70	3,70	2,70	2,70	1,70	0,70
10^{-8}	3,70	2,70	1,70	1,70	0,70	0,30
10^{-7}	2,70	1,70	0,84	0,84	0,29	0,10
10^{-6}	1,70	0,70	0,32	0,30	0,10	0,04
10^{-5}	0,84	0,32	0,12	0,10	0,05	0,02

Scanned with OKEN Scanner

Condițiile de titrare cu HCl a sărurilor cu hidroliză alcalină ale acizilor monovalenți se găsesc cuprinse în tabela 43.

Tabela 43

Condițiile de titrare cu HCl a sărurilor cu hidroliză alcalină

Modul de lucru	Eroarea	
	±1%	±0,1%
În prezența indicatorilor obișnuiți	$c = 1n$, dacă $K_a \leqslant 10^{-6}$ $c = 10^{-1}n$, dacă $K_a \leqslant 10^{-7}$ $c = 10^{-2}n$, dacă $K_a \leqslant 10^{-8}$	$c = 1n$, dacă $K_a \leqslant 10^{-8}$ $c = 10^{-1}n$, dacă $K_a \leqslant 10^{-9}$ $c = 10^{-2}n$, dacă $K_a \leqslant 10^{-10}$
În prezența amestecurilor de indicatori sau cu ajutorul soluțiilor de comparație	$c = 1n$, dacă $K_a \leqslant 10^{-5}$ $c = 10^{-1}n$, dacă $K_a \leqslant 10^{-6}$ $c = 10^{-2}n$, dacă $K_a \leqslant 10^{-7}$	$c = 1n$, dacă $K_a \leqslant 10^{-7}$ $c = 10^{-1}n$, dacă $K_a \leqslant 10^{-8}$ $c = 10^{-2}n$, dacă $K_a \geqslant 10^{-9}$

Titrarea în soluție alcoolică, sau în altă soluție care are constanta dielectrică mai mică, face posibilă dozarea și a sărurilor alcaline ale acelor acizi slabi pentru care $K_a \approx 10^{-5}$ (acetații alcalini sau alcalino-pămîntoși). În mediu neapos, din cauza constantei dielectrice mai mici, acidul HA este mai puțin disociat și ΔpH are valori mai mari în jurul punctului de echivalență.

2. Titrarea sărurilor alcaline ale acizilor polivalenți. Sărurile alcaline ale acizilor polivalenți care se titrează cu HCl pot fi atît săruri neutre (Na_nA), cît și acide ($Na_{n-m}H_mA$). Titrarea urmează să fie condusă fie la o treaptă intermediară, fie pînă la acidul H_nA. Toate considerațiile expuse la titrarea amestecurilor de acizi slabi în concentrații egale, respectiv la titrarea acizilor polivalenți, sînt întru totul valabile și în acest caz. Pentru titrarea pînă la acidul liber H_nA, urmează a se folosi considerațiile expuse mai sus la titrarea sărurilor alcaline ale acizilor slabi monovalenți. În acest din urmă caz, deci pînă la ultimul punct de echivalență, pH-ul se calculează considerînd soluția tampon $NaH_{n-1}A + H_nA$.

Să considerăm titrarea Na_3PO_4 cu HCl pînă la Na_2HPO_4, după reacția :

$$Na_3PO_4 + HCl = Na_2HPO_4 + NaCl$$

La primul punct de echivalență în soluție s-a format Na_2HPO_4 și variația pH-ului va fi identică cu aceea de la titrarea fosfatului primar la fosfat secundar. Deoarece $\frac{K_2}{K_3} = \frac{6{,}23 \cdot 10^{-8}}{1{,}30 \cdot 10^{-12}} = 4{,}79 \cdot 10^4$, $\lg \frac{K_1}{K_2} = 4{,}68$, ΔpH = 0,84 (v. fig. 22). $[H^+] = \sqrt{K_2 \cdot K_3} = 2{,}846 \cdot 10^{-10}$ și pH = 9,55. Pentru o eroare de ± 1%, indicatorul trebuie să-și schimbe culoarea între pH = 9,55 + 0,42 = 9,97 și pH = 9,55 — 0,42 = 9,13.

Dacă titrarea se efectuează în continuare pînă la fosfat primar, după reacţia :

$$Na_2HPO_4 + HCl = NaH_2PO_4 + NaCl$$

la acest al doilea punct de echivalenţă $[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = 2{,}17 \cdot 10^{-5}$, pH $= 4{,}66$. Deoarece $\frac{K_1}{K_2} = \frac{7{,}52 \cdot 10^{-3}}{6{,}23 \cdot 10^{-8}} = 1{,}21 \cdot 10^5$, $\lg \frac{K_1}{K_2} = 5{,}08$, $\Delta p\text{H} = 1{,}12$ (v. fig. 22). Pentru o eroare de $\pm 1\%$, indicatorul va trebui să-şi schimbe culoarea între pH $= 4{,}66 + 0{,}56 = 5{,}22$ şi pH $= 4{,}66 - 0{,}56 = 4{,}10$.

Titrarea pînă la acid fosforic după reacţia :

$$NaH_2PO_4 + HCl = H_3PO_4 + NaCl$$

va fi însoţită de erori foarte mari, deoarece, aşa cum rezultă din datele cuprinse în tabela 42, chiar dacă K_a, în cazul de faţă K_1, ar fi 10^{-5}, şi $c = 1\ m$, $\Delta p\text{H} = 0{,}84$.

Curba de titrare a unei sări alcaline a unui acid polivalent este asemănătoare cu curba de titrare a unei baze polivalente cu un acid tare (v. fig. 30).

3. Dozarea unor săruri cu hidroliză alcalină. *Dozarea carbonaţilor* ($K_1 = 3{,}72 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5{,}73 \cdot 10^{-11}$). Deoarece raportul $\frac{K_1}{K_2} = \frac{3{,}72 \cdot 10^{-7}}{5{,}73 \cdot 10^{-11}} = 6{,}49 \cdot 10^3$, rezultă că acidul carbonic va putea fi titrat cu NaOH cu o exactitate relativ satisfăcătoare pînă la carbonat acid de sodiu, dar totodată mai rezultă că şi carbonatul poate fi titrat cu HCl pînă la bicarbonat cu o exactitate de acelaşi ordin de mărime.

La punctul de echivalenţă :

$$[H^+] = \sqrt{3{,}72 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}73 \cdot 10^{-11}} = 4{,}62 \cdot 10^{-9} \text{ şi } p\text{H} = 8{,}34.$$

Se va titra în prezenţa fenolftaleinei pînă la roz şi cu ajutorul unei soluţii de comparaţie care conţine bicarbonat de sodiu pur. Acidul se adaugă cu încetul, agitîndu-se slab, pentru a nu avea loc trecerea carbonatului în acid carbonic ($Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2CO_3$) care se pierde, iar titrarea se efectuează cu erori mari.

Cantitatea de carbonat din proba luată în analiză va fi :

$$g\ Na_2CO_3 = \frac{n \cdot T \cdot 106{,}004}{36{,}465}.$$

Carbonatul se poate titra şi pînă la acid carbonic, deoarece acest acid în treapta întîi este suficient de slab ($K_1 = 3{,}72 \cdot 10^{-7}$), din care cauză va exista o variaţie satisfăcătoare a pH-ului. La neutralizarea pînă la acid carbonic :

$$[H^+] = \sqrt{3{,}72 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 1{,}36 \cdot 10^{-4} \text{ şi } p\text{H} = 3{,}87$$

(s-a presupus că la sfîrşitul titrării concentraţia în H_2CO_3 va fi $5 \cdot 10^{-2}\ m$).

Se va titra deci la rece, în prezență de metiloranj, folosind o soluție de comparație saturată cu CO_2 și care conține aceeași cantitate de NaCl. Mai simplu se titrează fără soluție de comparație, dar în acest caz după trecerea metiloranjului de la galben la portocaliu, se fierbe 2—3 min pentru îndepărtarea bioxidului de carbon, apoi se răcește și în cazul cînd culoarea trece la galben, se continuă titrarea pînă la trecerea din nou la portocaliu. În cazul titrării pînă la acid carbonic, cantitatea de carbonat din proba luată în lucru va fi :

$$g\ Na_2CO_3 = \frac{n \cdot T \cdot 53{,}002}{36{,}465}.$$

Analiza amestecului de carbonat și de hidroxid alcalin. Dacă proporția de carbonat este redusă, atunci se titrează cu HCl în prezența fenolftaleinei pînă la roz (n_1 ml soluție de HCl), carbonatul pînă la bicarbonat și hidroxidul practic în întregime (Warder). Au loc următoarele reacții :

$$Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3$$
$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O.$$

Se continuă apoi titrarea cu HCl în prezența metiloranjului, pînă la portocaliu, se fierbe 2—3 min și în cazul apariției culorii galbene se continuă titrarea pînă la portocaliu (n_2 ml soluție de HCl).

Volumul de soluție de HCl necesar neutralizării hidroxidului va fi $n_1 - n_2 = n$ ml, iar pentru titrarea carbonatului pînă la acid carbonic va fi $2\,n_2$. Deci cantitatea de NaOH din proba luată la analiză va fi :

$$g\ NaOH = \frac{(n_1 - n_2)\ T \cdot 40{,}005}{36{,}465},$$

iar cantitatea de carbonat va fi :

$$g\ Na_2CO_3 = \frac{2n_2 \cdot T \cdot 53{,}002}{36{,}465}.$$

Dacă proporția de carbonat este mare, atunci metoda descrisă nu este exactă pentru dozarea hidroxidului și de aceea se lucrează în modul următor (Winkler) : soluției de analizat i se adaugă un exces dintr-o soluție de $BaCl_2$ 10% și se aduce la fierbere, după care se răcește sau se lasă să stea 10 min. Va precipita carbonatul sub formă de carbonat de bariu, iar hidroxidul rămas se titrează foarte încet cu soluția de HCl în prezență de fenolftaleină (n_1 ml). Nu se poate folosi metiloranj, deoarece sub $pH = 7$ s-ar descompune și carbonatul de bariu.

Clorura de bariu se adaugă în exces pentru a micșora solubilitatea carbonatului de bariu, care proaspăt precipitat este mai solubil și mai ales este sensibil hidrolizat. Pe o altă probă se dozează alcalinitatea totală în prezență de metiloranj (n_2 ml), după fierberea soluției pentru îndepărtarea bioxidului de carbon (v. dozarea carbonatului pînă la acid carbonic).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru neutralizarea hidroxidului s-au folosit n_1 ml soluţie de HCl şi deci :

$$g\ NaOH = \frac{n_1 \cdot T \cdot 40{,}005}{36{,}465},$$

iar pentru titrarea carbonatului s-au folosit $n_2 - n_1$ ml şi deci cantitatea de carbonat va fi :

$$g\ Na_2CO_3 = \frac{(n_2 - n_1) T \cdot 53{,}002}{36{,}465}.$$

Ambele metode nu sînt prea exacte, rezultatele sînt de obicei mai mici. Probabil, se formează carbonat bazic de bariu şi totodată are loc o adsorbţie a ionilor OH^- pe precipitatul de $BaCO_3$. La toate acestea se adaugă şi posibilitatea reacţiei dintre HCl şi $BaCO_3$, oricît de încet s-ar titra. În cele ce urmează se va descrie o metodă mai exactă (L. Szekeres şi E. Bakács-Polgár).

Principiul metodei. Pe o probă se dozează alcalinitatea totală prin titrarea cu HCl în prezenţă de metiloranj după metoda descrisă anterior. Pe o altă probă se dozează numai hidroxidul alcalin prin titrare cu $ZnCl_2$ pînă la decolorarea fenolftaleinei, după prealabila precipitare a carbonatului alcalin cu $BaCl_2$ în exces. Au loc următoarele reacţii : $Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2NaCl$ şi $2OH^- + Zn^{2-} = Zn(OH)_2$

Excesul de $BaCl_2$ are drept scop să micşoreze solubilitatea $BaCO_3$. În aceste condiţii, hidroliza $BaCO_3$ este neglijabilă.

Solubilitatea $Zn(OH)_2$ este $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ mol/l, ceea ce pentru 100 ml soluţie (saturată) echivalează cu 0,0044 ml soluţie $10^{-1}\,n$ $Zn(OH)_2$. Se poate deci neglija cu totul.

Modul de lucru. La soluţia de analizat se adaugă atît $BaCl_2$ $10^{-1}\,m$, încît să fie un exces de 0,10—0,15 g (se calculează din alcalinitatea totală). Se agită puternic, se adaugă 1—2 picături fenolftaleină (soluţie alcoolică 1%) şi se titrează repede cu o soluţie $10^{-1}\,n$ de $ZnCl_2$ pînă la dispariţia coloraţiei roşii. Aproape de punctul de echivalenţă se titrează încet pentru a favoriza desorbţia ionilor OH^- de pe suprafaţa precipitatului de $BaCO_3$.

Soluţia de $ZnCl_2$ trebuie să fie liberă de HCl (acid) şi de aceea se prepară adăugînd în exces (pînă la opalescenţă) ZnO la o soluţie de HCl şi apoi se filtrează. Titrul soluţiei de $ZnCl_2$ se stabileşte fie gravimetric, fie complexometric.

Analiza unui amestec de carbonat şi bicarbonat (Warder). Carbonatul se titrează cu HCl în prezenţa fenolftaleinei pînă la bicarbonat, agitîndu-se încet (n_1 ml), şi apoi în continuare se titrează tot bicarbonatul, adică atît cel existent de la început în analiză cît şi cel rezultat din reacţie, în prezenţa metiloranjului, pînă la acid carbonic care se îndepărtează prin fierbere, şi după răcire se titrează, la nevoie, definitiv pînă la portocaliu

(n_2 ml). Pentru titrarea carbonatului pînă la bicarbonat s-au folosit n_1 ml soluție de HCl și deci :

$$g\ Na_2CO_3 = \frac{n_1 \cdot T \cdot 106{,}004}{36{,}465},$$

iar pentru titrarea bicarbonatului pînă la acid carbonic s-au folosit $n_2 - n_1$ ml și deci :

$$g\ NaHCO_3 = \frac{(n_2 - n_1) T \cdot 84{,}015}{36{,}465}.$$

Dozarea carbonatului în prezență de fenolftaleină la decolorare ($pH \approx 8{,}2$) este însoțită de erori destul de mari ($\approx 2\%$) și de aceea se va descrie o metodă mai exactă (L. Szekeres, E. Bakács-Polgár).

Principiul metodei. Pe o probă se titrează cu HCl toată alcalinitatea în prezență de metiloranj. Pe altă probă se precipită Na_2CO_3 cu $BaCl_2$ în exces, iar $NaHCO_3$ se titrează cu NaOH în prezență de fenolftaleină, pînă la culoarea roz ($pH \approx 8{,}4$).

Au loc următoarele reacții : $NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$ și $Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2NaCl$. Deci, numai după ce tot bicarbonatul a fost trecut în carbonat de sodiu, respectiv în carbonat de bariu, excesul de NaOH provoacă virajul fenolftaleinei.

Modul de lucru. Substanța de analizat se amestecă cu 3—5 ml apă fiartă în prealabil și cu 1 g NaCl (KCl) și se adaugă atîta soluție de $BaCl_2$ $10^{-1}m$ încît să fie un exces de aproximativ 0,30 g (se calculează din alcalinitatea totală). Se titrează apoi cu NaOH $10^{-1}n$ în prezență de fenolftaleină, la roz.

Dacă se lucrează cu o soluție de NaOH carbonatată, al cărei titru include fie jumătate din carbonat fie în întregime carbonatul, se pot comite erori mari, deoarece în soluție aflîndu-se $BaCl_2$, are loc și reacția : $CO_3^{2-} + Ba^{2+} = BaCO_3$ și astfel numai restul alcalinității soluției, adică aceea corespunzătoare hidroxidului, participă la reacția de titrare propriu-zisă. Va avea loc deci în acest caz (hidroxid carbonatat) un consum mai mare de soluție.

Pentru a înlătura acest inconvenient, titrul soluției de hidroxid trebuie determinat numai în NaOH. În acest scop se lucrează cu $ZnCl_2$ după metoda descrisă anterior la titrarea amestecului de carbonat și hidroxid alcalin.

Dozarea fosfatului secundar alcalin. Se titrează cu HCl la rece pînă la fosfat primar, în prezență de verde brom-crezol (de la albastru la verde) și folosind o soluție de comparație de fosfat primar de sodiu sau de potasiu.

Cantitatea de fosfat secundar din proba luată la analiză va fi :

$$g\ Me_2HPO_4 = \frac{n \cdot T \cdot Me_2HPO_4}{36{,}465}.$$

Analiza unui amestec de fosfat primar și secundar. Pe o probă se dozează fosfatul primar cu NaOH în prezența fenolftaleinei la roz și în soluție

semisaturată de NaCl, sau mai bine în prezenţa timolftaleinei (n_1 ml). Pe aceeaşi probă se titrează cu HCl, în prezenţă de verde brom-crezol, tot fosfatul secundar, adică atît cel preexistent în analiză cît şi cel format la titrarea fosfatului primar cu NaOH, pînă la fosfat primar, folosindu-se o soluţie de comparaţie de fosfat primar alcalin (n_2 ml).

Pentru titrarea fosfatului primar s-au folosit n_1 ml soluţie NaOH şi deci :

$$\text{g } MeH_2PO_4 = \frac{n_1 \cdot T \cdot MeH_2PO_4}{40{,}005},$$

iar pentru titrarea fosfatului secundar s-au folosit $n_2F_{HCl} - n_1F_{NaOH}$ ml soluţie de HCl de normalitatea respectivă.

Dozarea durităţii apei. Prin duritatea apei se înţelege totalitatea sărurilor alcalino-pămîntoase care se găsesc în apă şi se exprimă prin grade de duritate. Un grad de duritate corespunde la 10 mg CaO la 1 l apă (grade germane) sau 10 mg $CaCO_3$ la 1 l apă (grade franceze).

Duritatea temporară o constituie bicarbonaţii alcalino-pămîntoşi, care la fierbere trec în carbonaţi :

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Celelalte săruri solubile alcalino-pămîntoase (cloruri, sulfaţi, azotaţi) constituie ceea ce se numeşte *duritatea permanentă.*

Totalitatea sărurilor alcalino-pămîntoase constituie deci *duritatea totală* a unei ape (suma durităţii temporare şi a durităţii permanente).

1) *Dozarea durităţii temporare.* Duritatea temporară se dozează prin titrare cu o soluţie de HCl în prezenţa metiloranjului pînă la galben-roşcat (portocaliu). Se fierbe 2—3 min, se răceşte şi în cazul cînd culoarea a revenit la galben, se continuă titrarea cu HCl pînă la portocaliu. Se lucrează cu 100 ml apă şi duritatea temporară va fi :

$$\text{mg CaO} = \frac{1000 \cdot n \cdot T \cdot 28{,}04}{36{,}465} = \text{grade germane duritate temporară, sau :}$$

$$\text{mg } CaCO_3 = \frac{1000 \cdot n \cdot T \cdot 50{,}04}{36{,}465} = \text{grade franceze duritate temporară ; } n$$

şi T sînt ml şi titrul soluţiei de HCl.

2) *Dozarea durităţii totale.* Principiul metodei constă în precipitarea ionilor de calciu şi de magneziu cu ajutorul unei soluţii $10^{-1}\,n$ de NaOH + + Na_2CO_3, care se adaugă în exces, şi retitrarea excesului cu HCl.

Soluţia $10^{-1}\,n$ de NaOH + Na_2CO_3, aşa-numita leşie, conţine $\frac{3}{4} \cdot \frac{10^{-1}}{2}$ $Na_2CO_3 = \frac{3}{4} \cdot 0{,}1 \cdot \frac{106}{2} = 4$ g Na_2CO_3 (anhidru) la un litru şi $\frac{1}{4} \cdot 10^{-1}$ NaOH $= \frac{1}{4} \cdot 0{,}1 \cdot 40 = 1$ g NaOH la un litru.

Titrul leşiei se exprimă în mg CaO sau mg $CaCO_3$ şi se stabileşte cu HCl în prezenţa metiloranjului pînă la portocaliu, după care se fierbe 2—3 min şi, dacă la răcire culoarea revine la galben, se continuă titrarea pînă la portocaliu.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă, de exemplu, pentru 20 ml leșie s-au consumat n ml HCl 10^{-1} n, cu factorul F, atunci titrul leșiei exprimat în mg CaO va fi:

$$T_{mgCaO} = \frac{n \cdot F \cdot 2{,}804}{20} \quad \text{sau} \quad T_{mgCaCO_3} = \frac{n \cdot F \cdot 5{,}004}{20}.$$

Pentru determinarea durității totale se procedează în modul următor: volumului de 100 ml apă în care s-a determinat duritatea temporară, și din care s-a eliminat CO_2 prin fierbere, i se adaugă un exces din soluția de carbonat și hidroxid, se încălzește la 70—80°C, timp de 4—5 min, apoi după răcire se trece cantitativ într-un balon cotat și se aduce cu apă la semn. Se filtrează printr-un filtru uscat, într-un vas uscat, înlăturîndu-se primii 5—10 ml. Din filtrat se ia o cotă-parte și se titrează excesul de leșie exact în aceleași condiții ca și la stabilirea titrului.

Dacă, de exemplu, s-au folosit 25 ml leșie care are $T = 2{,}25$ mg CaO, pentru 100 ml apă, într-un balon cotat de 200 ml, și s-a luat 50 ml pentru retitrarea excesului de leșie, pentru care s-au folosit 3,4 ml HCl 10^{-1} n, $F = 0{,}986$, atunci calculul durității totale se efectuează în modul următor.

Cei 25 ml leșie corespund la $25 \cdot 2{,}25 = 56{,}25$ mg CaO. Leșia din cei 50 ml filtrat corespunde la $3{,}4 \cdot 0{,}986 \cdot 2{,}804 = 9{,}4$ mg CaO și deci la 200 ml sînt $9{,}4 \cdot 4 = 37{,}6$ mg CaO corespunzător excesului de leșie. Duritatea totală va fi prin urmare: $56{,}25 - 37{,}6 = 18{,}7°$ germane.

Duritatea permanentă se obține dacă din duritatea totală se scade duritatea temporară.

Excesul de leșie se retitrează cu HCl exact în aceleași condiții în care s-a stabilit și titrul soluției de NaOH și Na_2CO_3 (leșie).

Hidroxidul de sodiu servește mai ales pentru precipitarea magneziului, iar carbonatul de sodiu mai ales pentru precipitarea calciului.

Dozarea sărurilor alcaline și alcalino-pămîntoase ale acizilor organici. Dacă acidul organic este suficient de slab, atunci sarea sa alcalină sau alcalino-pămîntoasă se poate titra direct cu HCl în condițiile arătate în tabela 41 și 43. Dacă acidul organic este prea tare, atunci se va doza alcalinitatea totală a cenușii. În acest scop se va incinera și apoi calcina o porțiune din sare într-un creuzet de platină, după care se adaugă apă și se filtrează conținutul printr-un filtru cantitativ. Dacă rămîne puțin cărbune, filtrul împreună cu acest rest de cărbune se incinerează și se va calcina, după care se reia cu apă și filtratul se adaugă la primul filtrat. În soluția astfel obținută se dozează alcalinitatea totală prin titrare cu HCl în prezența metiloranjului pînă la portocaliu. Se fierbe 2—3 min și, dacă după răcire culoarea revine la galben, se continuă titrarea pînă la portocaliu.

Deoarece mulți acizi organici sînt solubili într-o serie de dizolvanți nemiscibili cu apa ca benzenul, cloroformul, eterul etc., se vor extrage cu dizolvantul potrivit din soluția sării acidulate în prealabil cu H_2SO_4, cînd de pe urma reacției de deplasare acidul se pune în libertate. Se vor face 2—3 extracții, apoi dizolvantul se va evapora, iar acidul rezultat sau se va cîntări, sau se va titra cu NaOH, fie direct dacă este solubil în apă,

Scanned with OKEN Scanner

fie cu exces de NaOH care se va retitra cu HCl în prezenţa unui indicator care-şi schimbă culoarea la *p*H-ul de hidroliză al sării alcaline, dacă acidul este greu solubil în apă (a se vedea consideraţiile de la neutralizarea acizilor slabi cu baze tari).

C. Alcalimetria

a. Stabilirea titrului unei soluţii de acid clorhidric

Pentru dozarea bazelor tari şi slabe, precum şi a sărurilor cu hidroliză alcalină, se foloseşte soluţia de acid clorhidric de concentraţie diferită: $10^{-1}\,n$, $5\cdot10^{-2}\,n$, $2\cdot10^{-2}\,n$ şi $10^{-2}\,n$. Se prepară întîi o soluţie de o normalitate aproximativă, plecînd de la HCl conc., $d = 1{,}19$, urmînd ca apoi să se stabilească titrul cu ajutorul unor substanţe etalon. Acidul clorhidric cu $d = 1{,}19$ este de circa 37% şi deci 1 ml conţine 0,44 g HCl; de aceea, la prepararea soluţiei se va lua un volum de HCl care să cuprindă cantitatea de HCl necesară soluţiei care urmează a fi preparată. Astfel, pentru un litru soluţie $10^{-1}\,n$, sînt necesare 3,6465 g, deci se vor lua 8,3 ml HCl conc., cu $d = 1{,}19$.

Pentru stabilirea titrului unei soluţii de HCl $10^{-1}\,n$ se pot folosi următoarele substanţe etalon:

Oxalatul de sodiu, $Na_2C_2O_4$, greutatea echivalentă 67,007. Se cîntăresc 0,15—0,20 g şi într-un creuzet de platină cu capac, ţinut înclinat, se încălzeşte timp de 25—30 min la flacăra oxidantă a becului, la început cu flacără mică şi apoi mai puternică, pînă cînd masa începe să se topească. În decursul acestei operaţii oxalatul trece în carbonat după reacţia:

$$Na_2C_2O_4 = Na_2CO_3 + CO.$$

După răcire, se umectează şi apoi se trece cantitativ într-un flacon şi se titrează la rece cu HCl în prezenţa metiloranjului pînă la portocaliu. Se aduce la fierbere (2 min) pentru îndepărtarea bioxidului de carbon, se răceşte şi se continuă titrarea pînă la trecerea culorii de la galben la galben portocaliu.

Are loc următoarea reacţie:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O.$$

Titrul soluţiei de HCl va fi:

$$T = \frac{a \cdot 36{,}465}{n \cdot 67{,}01},$$

în care a sînt g oxalat cîntărit, iar n sînt ml soluţie HCl folosită.

Se poate lucra și într-alt mod, și anume:

Soluției obținute după dizolvarea carbonatului de sodiu din creuzetul de platină i se adaugă un exces din soluția de HCl, se aduce la fierbere și în prezența fenolftaleinei se titrează excesul de HCl cu NaOH. La adaosul de HCl se va proceda cu atenție, pentru ca din cauza efervescenței să nu stropească afară, și de aceea operația se efectuează într-un pahar, adăugîndu-se acidul în porțiuni mici și acoperindu-se paharul cu sticlă de ceas. La urmă, sticla de ceas se spală cu apă și se trece totul într-un flacon în care se face titrarea excesului de HCl.

Un alt mod și mai bun de lucru este titrarea la cald a soluției de carbonat obținut prin calcinarea oxalatului de sodiu, în prezența acidului rozolic sau roșului fenol (trecerea de la roșu la galben). În acest scop se titrează la început la rece pînă la schimbarea culorii indicatorului, apoi se aduce la fierbere și se continuă titrarea pînă la trecerea culorii de la roșu la galben persistent.

Pentru obținerea oxalatului de sodiu pur, necesar la stabilirea titrului soluției de HCl, se poate pleca de la produsul comercial care se dizolvă în apă și după o slabă alcalinizare cu NaOH se lasă să se limpezească. Se filtrează și se va evaporă soluția pînă la o treime din volumul inițial și se lasă să se răcească pentru a se separa cristalele de oxalat de sodiu. Se filtrează la trompă și după pulverizarea substanței se spală cu apă pînă la eliberarea de SO_4^{2-} (față de Ba^{2+}) și NaOH (nu se colorează în prezența fenolftaleinei). Substanța astfel obținută se usucă 2—3 ore la 240—250°C.

Carbonatul de sodiu Na_2CO_3, greutatea echivalentă 53,002. Se cîntăresc 0,15—0,20 g substanță într-un flacon și după dizolvare în 30—40 ml apă se titrează cu HCl după una din metodele descrise la stabilirea titrului soluției de HCl cu ajutorul oxalatului.

Titrul soluției de HCl va fi:

$$T = \frac{a \cdot 36{,}465}{n \cdot 53{,}002}.$$

Pentru obținerea carbonatului de sodiu substanță etalon, se pleacă de la bicarbonat de sodiu pur, care se încălzește într-un cuptor electric la 270—300°C, timp de o oră, în care timp se amestecă de cîteva ori cu un fir de platină. Se lasă să se răcească în exsicator, se cîntărește și se repetă încălzirea pînă la greutate constantă.

Boraxul $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$, cu greutatea echivalentă 190,72. Se cîntăresc 0,6—0,8 g substanță, care după dizolvare în 30—40 ml apă, se titrează cu HCl în prezența roșului metil (trecerea culorii de la galben la portocaliu); se folosește totodată și o soluție de comparație care conține aceleași cantități de H_3BO_3 și de NaCl ca și acelea care vor rezulta prin titrare, de asemenea același număr de picături de indicator. Are loc următoarea reacție:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2\,NaCl + 4\,H_3BO_3.$$

Deoarece la punctul de echivalenţă în soluţie există acidul boric, rezultă că :

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot c} = \sqrt{5{,}8 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 5{,}39 \cdot 10^{-6}$$

şi

$$pH = 5{,}27.$$

S-a luat $c = 5 \cdot 10^{-2}$, deoarece aceasta va fi concentraţia aproximativă a acidului boric dacă se lucrează în condiţiile descrise.

Titrul soluţiei de HCl va fi :

$$T = \frac{a \cdot 36{,}465}{n \cdot 190{,}72}.$$

Substanţa etalon se prepară uşor plecînd de la produsul comercial prin recristalizare de 2—3 ori în apă, după care se filtrează şi se usucă în exsicator cu $CaCl_2$.

Boraxul este cu deosebire indicat pentru stabilirea titrului soluţiei de HCl, deoarece pe de o parte punctul de echivalenţă se observă uşor, iar pe de altă parte din cauza greutăţii echivalente mari, la cîntărirea a 0,6—0,8 g substanţă, eroarea este foarte mică.

Iodatul de potasiu KJO_3, greutatea echivalentă 35,67. În soluţie de HCl, iodatul de potasiu oxidează iodul din iodură după reacţia :

$$KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 3J_2 + 6KCl + 3H_2O.$$

În prezenţa tiosulfatului, iodul este redus după reacţia :

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Se cîntăresc 0,15—0,20 g KJO_3 se dizolvă în 30—40 ml apă, se adaugă 0,25—0,30 g KJ şi 1,2—1,6 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ şi se titrează în prezenţa roşului metil pînă la trecerea persistentă a culorii de la galben către roşu (3 min). Iodura şi tiosulfatul nu se cîntăresc cu balanţa analitică şi trebuie ca soluţiile lor să aibă o reacţie neutră faţă de roşu-metil (galben). Titrul soluţiei de HCl va fi :

$$T = \frac{a \cdot 36{,}465}{n \cdot 35{,}67}.$$

Iodatul de potasiu din comerţ este de obicei suficient de pur. Totuşi se poate purifica prin recristalizare şi apoi usca la 150—180°C.

b. Neutralizarea bazelor tari cu acizi tari. Curba de titrare

Pentru calculul curbei de titrare se procedează întocmai ca şi pentru neutralizarea acizilor tari. În tabela 44 se dau valorile *p*H-ului pentru titrarea la 22°C, iar în tabela 45 pentru titrarea la 100°C. Variaţiile *p*H-ului în jurul punctului de echivalenţă sînt identice cu acelea de la neutralizarea

acizilor tari cu baze tari (vezi tabela 26 pentru titrarea la 22°C și tabela 28 pentru titrarea la 100°C).

Curbele de neutralizare la 22°C sînt reprezentate în figura 16 (curbele punctate), iar cele pentru 100°C sînt reprezentate în figura 17 (curbele punctate).

Criteriul de alegere a indicatorului va fi același ca și pentru titrarea acizilor tari cu baze tari.

Tabela 44

Titrarea unei baze tari cu un acid tare la 22°C

Concentrația bazei tari	*p*H										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
$1n$	14,00	13,91	13,52	12,72	11,70	10,70	7,00	3,30	2,30	1,28	0,48
$10^{-1}n$	13,00	12,91	12,52	11,72	10,70	9,70	7,00	4,30	3,30	2,28	1,48
$10^{-2}n$	12,00	11,91	11,52	10,72	9,70	8,70	7,00	5,30	4,30	3,28	2,48
$10^{-3}n$	11,00	10,91	10,52	9,72	8,70	7,70	7,00	6,30	5,30	4,28	3,48
$10^{-4}n$	10,00	9,91	9,52	8,72	7,70	7,00	7,00	7,00	6,30	5,28	4,48

Tabela 45

Titrarea unei baze tari cu un acid tare la 100°C

Concentrația bazei tari	*p*H										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
$1n$	12,13	12,04	11,65	10,75	9,83	8,83	6,07	3,30	2,30	1,28	0,48
$10^{-1}n$	11,13	11,04	10,65	9,75	8,83	7,83	6,07	4,30	3,30	2,28	1,48
$10^{-2}n$	10,13	10,04	9,65	8,75	7,83	6,83	6,07	5,30	4,30	3,28	2,48
$10^{-3}n$	9,13	9,04	8,65	7,75	6,83	6,07	6,07	6,07	5,30	4,28	3,48
$10^{-4}n$	8,13	8,04	7,65	6,75	6,07	6,07	6,07	6,07	6,07	5,28	4,48

În general, dozarea bazelor tari se face pînă la concentrații de cel mult 10^{-3} n.

Pentru calculul curbei de titrare, respectiv pentru calculul valorilor *p*H-ului în jurul punctelor de echivalență în cazul titrării bazelor polivalente tari [$Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$], în calcul se va lua bineînțeles concentrația echivalentă și nu cea molară.

1. Dozarea bazelor tari cu acizi tari. Pentru titrarea bazelor tari se folosește de obicei soluția de HCl. Se titrează în prezența fenolftaleinei, a metiloranjului, sau a celorlalți indicatori cu intervalul de viraj cuprins între limitele de *p*H corespunzătoare erorii de lucru.

Cum în general hidroxizii alcalini sînt carbonatați în măsură mai mare sau mai mică, la titrarea în prezența fenolftaleinei se va consuma jumătate

din carbonat, iar în prezență de metiloranj se va neutraliza tot carbonatul. Pentru dozarea numai a hidroxidului se poate proceda în modul următor: se cîntărește rapid o cantitate de substanță solidă sau o anumită cantitate din soluția (leșia) hidroxidului într-un tub care se aduce într-un pahar și apoi se adaugă apă, trecîndu-se cantitativ într-un balon cotat. De aici se ia o cotă-parte și dacă:

— *hidroxidul este puțin carbonatat*, se lucrează întocmai ca la p. 173.

— *hidroxidul este puternic carbonatat*, se lucrează ca la p. 173 și 174.

Pentru dozarea alcalinității totale a unui hidroxid, se titrează cu HCl în prezența metiloranjului la rece, sau în prezenta fenolftaleinei la fierbere.

Dacă hidroxidul se găsește în soluție mai concentrată, atunci se ia cu pipeta sau biureta un anumit volum, se aduce într-un balon cotat, lăsînd să se scurgă bine de pe pereți (2—3 min), și după ce se aduce cu apă la semn, se ia o cotă-parte și se titrează cu soluția de HCl. Pentru a calcula și concentrația în procente va trebui să se cunoască densitatea soluției. Astfel, dacă într-un ml soluție de analizat cu densitatea d, s-a găsit a g NaOH, atunci soluția va avea:

$$\% = \frac{100 \cdot a}{d}.$$

2. Dozarea oxizilor alcalino-pămîntoși. Analiza varului. În general oxizii alcalino-pămîntoși sînt carbonatați, iar varul poate conține și carbonat din cauza incompletei transformări a calcarului, sub acțiunea căldurii. Pentru analiză se procedează în modul următor: pe o porțiune din substanța tratată cu apă se titrează hidroxidul cu HCl în prezența fenolftaleinei (nu se poate coborî pH sub 7, deoarece în acest caz s-ar descompune și carbonatul). Are loc următoarea reacție:

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O.$$

Cantitatea de CaO din proba analizată va fi:

$$g\ CaO = \frac{n \cdot T \cdot 28{,}04}{36{,}465}.$$

Metoda este însoțită de erori din cauză că o parte din HCl este consumat și în reacția cu $CaCO_3$. În scopul împiedicării acestei reacții, $Ca(OH)_2$ se solubilizează cu ajutorul zaharozei (zahărului) cînd trece în zaharonat de calciu care se titrează apoi cu HCl în prezență de fenolftaleină pînă la decolorare (F. Hahn). Se lucrează în modul următor: 1 g var se mojarează bine cu 15 g zahăr și se trece apoi într-un flacon. Mojarul se „spală" apoi cu 5 g zahăr și se duce de asemenea în flacon. Se adaugă apoi 30 ml alcool de 40—45 % și se titrează cu HCl în prezență de fenolftaleină pînă la decolorare.

Se face și o probă de comparație cu 20 g zahăr cu același adaos de alcool și același număr de picături din soluția de fenolftaleină. Consumul de HCl necesar pentru a aduce proba de comparație la decolorare se scade din consumul obținut la titrarea probei analizate.

Scanned with OKEN Scanner

c. Neutralizarea bazelor slabe cu acizi tari. Curba de titrare

Pentru calculul curbei de titrare se procedează întocmai ca și pentru neutralizarea acizilor slabi cu baze tari. La început se calculează $[OH^-]$ cu ajutorul formulei:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c},$$

în care c este concentrația bazei slabe.

Pînă la punctul de echivalență soluția reprezintă o soluție tampon, în care $[OH^-]$ se calculează cu ajutorul formulei:

$$[OH^-] = K_b \frac{[BOH]}{[BX]},$$

în care X^- este Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2+}.

La punctul de echivalență în soluție există o sare cu hidroliză acidă, iar pH-ul se calculează plecînd de la formula:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_b}}.$$

După punctul de echivalență, excesul de acid tare (HCl) împiedică hidroliza sării și calculul concentrației în ioni de hidrogen se face pe baza reacției de hidroliză:

$$BX + H_2O \rightleftharpoons BOH + HX.$$

Dacă se notează cu a concentrația excesului de HX, cu x concentrația BOH și cu c concentrația sării BX:

$$\frac{x(x+a)}{c} = \frac{P_{H_2O}}{K_b} \quad \text{de unde:} \quad x = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + c\frac{P_{H_2O}}{K_b}}.$$

Ca și la titrarea acizilor slabi cu NaOH, la titrarea bazelor slabe cu HCl variația pH-ului (ΔpH) în jurul punctului de echivalență va fi cu atît mai mică, cu cît soluția bazei este mai diluată. Datele din tabela 30 sînt valabile pentru neutralizarea unei baze slabe care are $K_b = 10^{-5}$.

În tabela 46 se dau valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării diferitelor baze slabe în concentrație 10^{-1} n, iar în figura 26 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 46

Valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării cu HCl a diferitelor baze slabe în concentrație 10^{-1} n.

K_b	pH											
	0%	10%	20%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10^{-3}	12,00	11,80	11,60	11,00	10,04	9,00	8,00	6,15	4,28	3,30	2,32	1,70
10^{-4}	11,50	10,95	10,60	10,00	9,04	8,00	7,00	5,65	4,28	3,30	2,32	1,70
10^{-5}	11,00	9,95	9,60	9,00	8,04	7,00	6,00	5,15	4,28	3,30	2,32	1,70
10^{-6}	10,50	8,95	8,60	8,00	7,04	6,00	5,02	4,65	4,28	3,30	2,32	1,70
10^{-7}	10,00	7,95	7,60	7,00	6,04	5,00	4,29	4,15	4,01	3,30	2,32	1,70
10^{-8}	9,50	6,95	6,60	6,00	5,04	4,00	3,70	3,65	3,60	3,30	2,32	1,70
10^{-9}	9,00	5,95	5,60	5,00	4,04	3,34	3,16	3,15	3,14	2,96	2,32	1,70

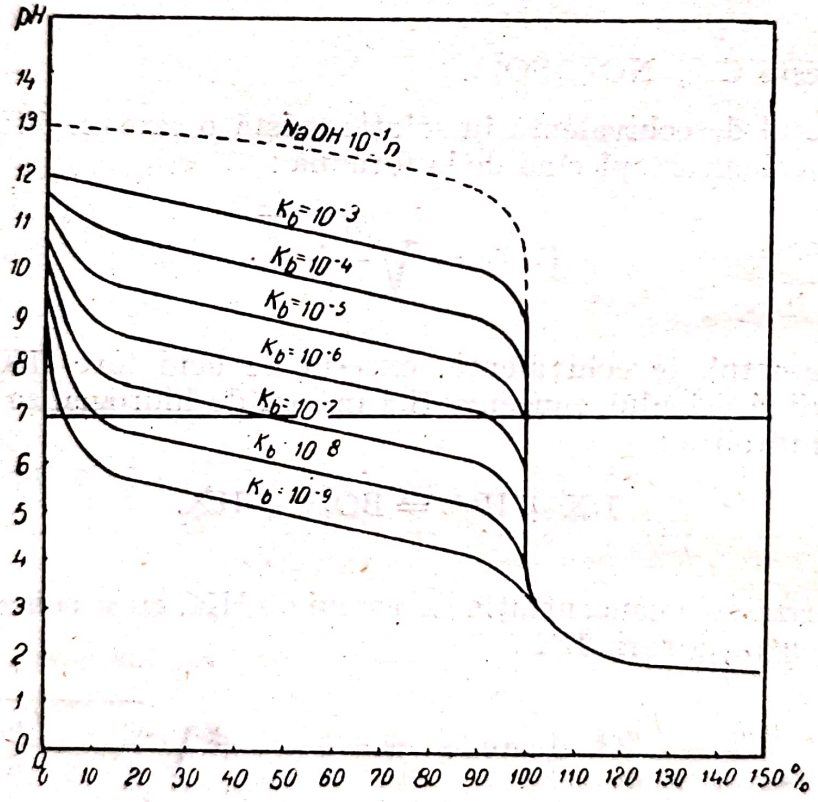


Fig. 26. Curbele de titrare cu HCl a bazelor slabe în concentrații de $10^{-1}n$.

În tabela 47 se dau valorile pH-ului pentru punctul de echivalență ca și pentru 99 % și 99,9 % bază neutralizată, precum și pentru 0,1 % și 1 % exces de HCl, la titrarea diferitelor baze slabe cu HCl pentru concentrațiile $1n$, 10^{-1} n și 10^{-2} n.

Tabela 47

Variația *p*H-ului în jurul punctului de echivalență la titrarea diferitelor baze slabe în concentrații diferite, cu HCl de aceeași concentrație

K_b	$c=1$ n					$c=10^{-1}$ n					$c=10^{-2}$ n				
	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%
10^{-3}	9,00	8,00	5,65	3,30	2,30	9,00	8,00	6,15	4,28	3,30	9,00	8,00	6,65	5,29	4,30
10^{-4}	8,00	7,00	5,15	3,30	2,30	8,00	7,00	5,65	4,28	3,30	8,00	7,00	6,15	5,29	4,30
10^{-5}	7,00	6,00	4,65	3,30	2,30	7,00	6,00	5,15	4,28	3,30	7,00	6,00	5,65	5,29	4,30
10^{-6}	6,00	5,00	4,15	3,30	2,30	6,00	5,02	4,65	4,28	3,30	6,00	5,42	5,15	5,08	4,30
10^{-7}	5,00	4,00	3,65	3,30	2,30	5,00	4,21	4,15	4,01	3,30	5,06	4,70	4,65	4,60	4,24
10^{-8}	4,00	3,30	3,15	3,00	2,30	4,00	3,70	3,65	3,60	3,30	4,30	4,16	4,15	4,14	4,00
10^{-9}	3,00	2,70	2,65	2,60	2,30	3,34	3,16	3,15	3,14	2,96	3,72	3,65	3,65	3,65	3,58

Variațiile *p*H-ului din jurul punctului de echivalență, ΔpH, pentru diferitele baze, la diferite concentrații și pentru eroarea de 1 % și 0,1 % sînt aceleași ca și la titrarea acizilor slabi și sînt cuprinse în tabela 33, p. 143.

Pentru alegerea indicatorului se vor folosi datele din tabela 33 și mai ales acelea din tabela 47, precum și indicațiile cuprinse în tabela 34 (a se vedea de asemenea *Alegerea indicatorului*).

La fel ca și la titrarea acizilor, o dată cu scăderea concentrației bazei din cauza creșterii hidrolizei, exactitatea titrării scade de asemenea. De aceea bazele foarte slabe se vor doza cu HCl în soluții mai concentrate (1*n*).

Dacă baza de analizat este greu solubilă (alcaloizi și alte baze organice), atunci după cîntărirea unei anumite cantități, i se adaugă un exces de soluție de HCl care se va retitra apoi cu NaOH în prezența unui indicator care-și schimbă culoarea (pH$_{½}$) la *p*H-ul de hidroliză al sării acide BCl, a bazei slabe și care se va calcula cu ajutorul formulei de hidroliză.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_b}}.$$

Dacă se adaugă NaOH peste acest *p*H, atunci este drept că se va neutraliza și din HCl care mai există și care provine din soluția adăugată, dar totodată va avea loc și reacția:

$$BCl + NaOH = NaCl + BOH$$

și se formează o soluție tampon (BOH + BCl) și deci pot surveni erori mari. Chiar dacă *p*H-ul de hidroliză al sării este 4, lucrîndu-se cu HCl $10^{-1}n$, rezultă că la acest *p*H, [HCl] = 10^{-4}, ceea ce înseamnă că raportînd la concentrația de $10^{-1}n$, eroarea va fi de — 0,2 % (10^{-4} mol HCl se vor găsi într-un volum dublu). Bineînțeles că pentru dozarea după această metodă a bazelor greu solubile în apă, constanta lor de disociere precum și concentrația trebuie să întrunească condițiile reclamate de exactitatea titrării așa după cum se arată în tabelele 47 și 34.

Scanned with OKEN Scanner

1. Dozarea amoniacului liber. Deoarece amoniacul este o bază volatilă, pentru dozarea sa se va proceda întocmai ca şi la dozarea acizilor tari, care fumegă la aer (v. p. 137). Dacă se lucrează în soluţie $10^{-1}n$, întrucît $K_b = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$,

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-1}}{1{,}79 \cdot 10^{-5}}} = 7{,}47 \cdot 10^{-6} \text{ şi } pH = 5{,}13.$$

Se va titra cu soluţie $10^{-1}n$ de HCl în prezenţă de roşu-metil (la portocaliu).

Este mai bine, pentru a împiedica pierderile de amoniac prin volatilizare, ca unui anumit volum din soluţia de amoniac să i se adauge un exces dintr-o soluţie titrată de HCl care apoi se va retitra cu NaOH în prezenţa roşului metil.

2. Dozarea amoniacului din sărurile de amoniu. Pentru dozarea amoniacului din sărurile de amoniu, acestea se tratează cu o soluţie mai concentrată de NaOH sau de KOH, şi conform reacţiei:

$$NH_4X + NaOH = NaX + NH_4OH$$

sarea de amoniu este trecută în hidroxid de amoniu, care apoi este distilat şi prins într-o soluţie care conţine o cantitate cunoscută de H_2SO_4 sau HCl. Se retitrează cu o soluţie de NaOH excesul de H_2SO_4 în prezenţa roşului metil, sau în prezenţa unui indicator care-şi schimbă culoarea la pH-ul de hidroliză a sulfatului de amoniu (pH ~ 5,50, în funcţie de concentraţia sulfatului de amoniu rezultat). Operaţia se execută într-un aparat ca şi acela din figura 27. Soluţia de NaOH se găseşte iniţial în pîlnia *a* şi numai după montarea întregii aparaturi şi cufundarea tubului *b* în soluţia de H_2SO_4, se va lăsa să curgă în balonul Kjeldahl (sau în flacon) în care se găseşte soluţia apoasă a sării de amoniu. Capătul tubului *b* intră numai 1 cm în soluţia de H_2SO_4 şi înainte ca distilarea să fi fost oprită (cînd o bună parte din lichidul din balonul Kjeldahl a distilat), se scoate din soluţia de H_2SO_4 şi se spală cu apă. Se titrează apoi cu NaOH în prezenţa roşului-metil.

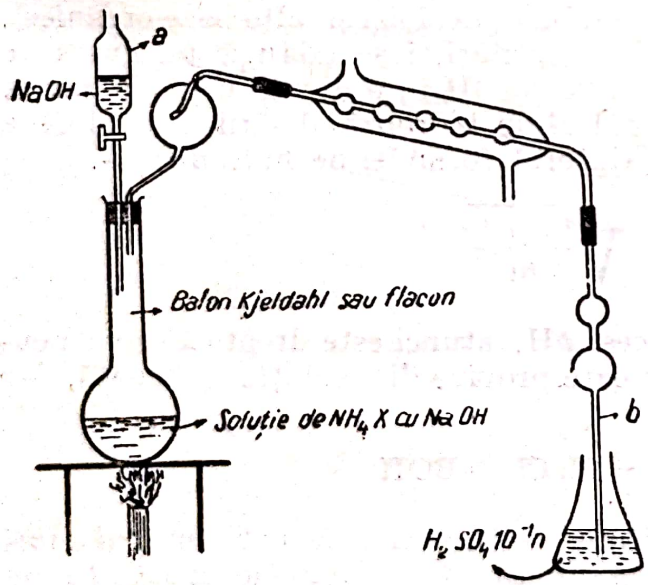


Fig. 27. Aparatură pentru dozarea amoniacului din sărurile de amoniu.

d. Neutralizarea bazelor slabe cu acizi slabi. Curba de titrare

Problema titrării bazelor slabe cu acizi slabi se pune ori de cîte ori acesta se găsesc în prezența sării unui acid slab cu o bază tare, de exemplu hidroxid de amoniu și acetat de sodiu, și cînd nu se poate titra cu un acid tare, deoarece ar avea loc și reacția de deplasare a acidului slab de către acidul tare (HCl).

Toate considerațiile expuse la titrarea acizilor slabi cu baze slabe sînt valabile și în cazul titrării bazelor slabe cu acizi slabi, cu singura deosebire că în formulele folosite în loc de $[H^+]$ se va lua $[OH^-]$. În aceste formule, evident că în loc de a (excesul de acid) se va lua b (excesul de bază) și invers, apoi în loc de x se va lua y și invers.

În tabela 48 se dau valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unei baze slabe, $K_b = 10^{-5}$ în concentrație 10^{-1} n cu diferiți acizi slabi, iar în fig. 28 sînt curbele de titrare corespunzătoare.

Tabela 48

Valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unei baze slabe, $K_b = 10^{-5}$ în concentrație 10^{-1} n cu diferiți acizi slabi

K_a	pH										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10^{-4}	11,00	9,95	9,00	8,04	7,04	6,57	6,50	6,43	5,96	4,70	4,00
10^{-5}	11,00	9,95	9,00	8,04	7,21	7,02	7,00	6,98	6,79	5,70	5,00
10^{-6}	11,00	9,95	9,00	8,04	7,57	7,51	7,50	7,49	7,43	6,70	6,00

În tabela 49 se dau valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unor baze slabe în concentrație 10^{-1} n cu un acid slab. $K_a = 10^{-5}$, iar în figura 29 curbele de titrare corespunzătoare.

Tabela 49

Valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unor baze slabe în concentrație $10^{-1}n$ cu un acid slab, $K_a = 10^{-5}$

K_b	pH										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10^{-4}	11,50	10,95	10,00	9,04	8,04	7,57	7,50	7,43	6,96	5,70	5,00
10^{-5}	11,00	9,95	9,00	8,04	7,21	7,02	7,00	6,98	6,79	5,70	5,00
10^{-6}	10,50	8,95	8,00	7,04	6,57	6,51	6,50	6,49	6,43	5,70	5,00

Scanned with OKEN Scanner

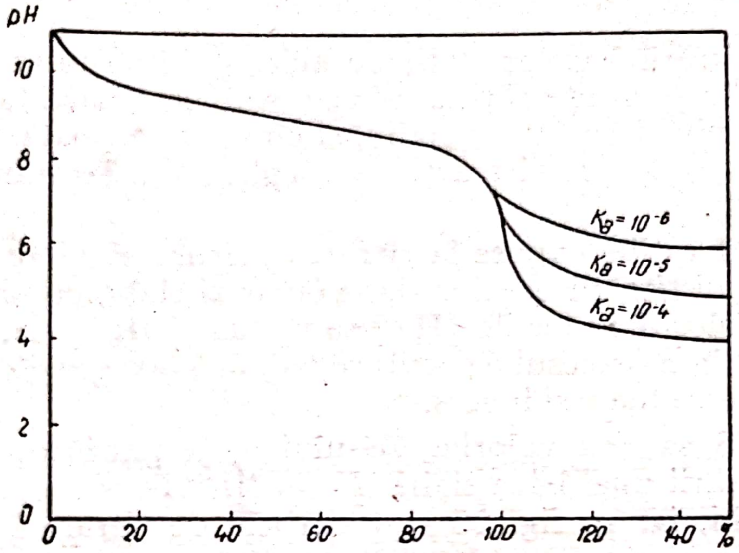


Fig. 28. Curbele de titrare ale unei baze slabe, $K_b = 10^{-5}$, în concentrație $10^{-1}n$, cu diferiți acizi slabi.

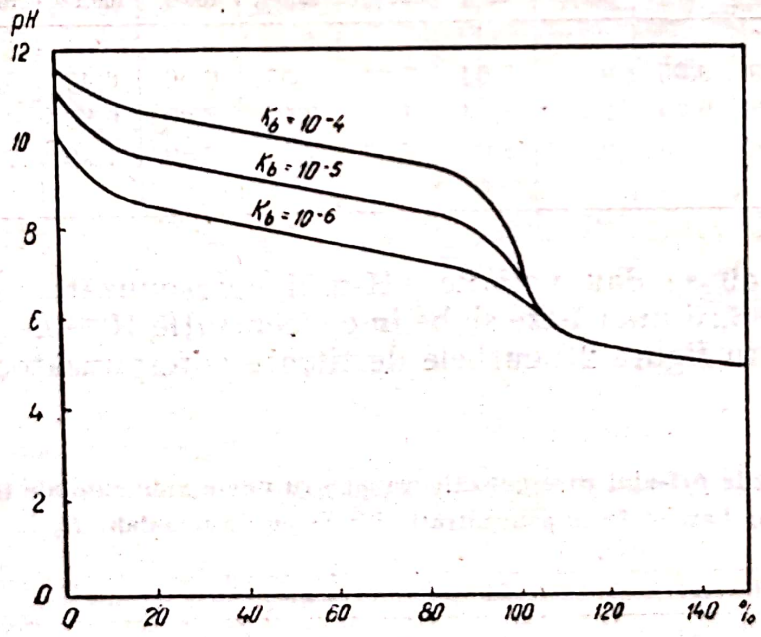


Fig. 29. Curbele de titrare ale unor baze slabe în concentrație $10^{-1}n$ cu un acid slab, $K_a = 10^{-5}$.

e. Neutralizarea amestecurilor de baze

1. Baze tari în amestec. Se procedează ca și la titrarea amestecurilor de acizi tari; și în acest caz singura posibilitate este de a doza pe rînd $n-1$ cationi și de a titra pe o altă probă cu HCl suma tuturor bazelor. Astfel, într-un amestec de NaOH și KOH, se va doza pe o probă (două dozări cel puțin) potasiul, după prealabila neutralizare a soluției, cu ajutorul uneia din metodele cunoscute, apoi se va titra cu HCl suma NaOH și KOH, din care scăzînd cantitatea de KOH, se deduce cantitatea de NaOH.

Într-un amestec de baze alcalino-pămîntoase problema este identică, adică se vor doza pe rînd metalele alcalino-pămîntoase, iar ultimul se va doza prin diferență după titrarea cu HCl a tuturor.

2. Baze tari în amestec cu baze slabe. Toate considerațiile expuse la titrarea acizilor tari în amestec cu acizi slabi sînt valabile și la titrarea bazelor tari în amestec cu baze slabe, cu singura deosebire că se va calcula $[OH^-]$ respectiv pOH-ul și apoi pH-ul ($p\text{H} = -\lg P_{H_2O} - p\text{OH}$).

Erorile în minus și în procente la titrarea bazei tari de diferite concentrații în amestec cu o bază slabă în concentrație 10^{-1} n, sînt aceleași ca în cazul amestecului de acid tare cu acid slab și sînt trecute în tabela 37, p. 151.

3. Baze slabe în amestec. *Bazele sînt în concentrații egale.* Toate considerațiile expuse la titrarea amestecurilor de acizi slabi în concentrații egale sînt valabile și la titrarea amestecurilor de baze slabe în concentrații egale, cu singura deosebire că se va calcula întotdeauna $[OH^-]$. Astfel, mult înainte de primul punct de echivalență se folosește formula:

$$[OH^-] = K_1 \frac{[B_1OH]}{[B_1X]}.$$

În imediata vecinătate a primului punct de echivalență (98 și 99% HX adăugat), se folosește formula:

$$[OH^-] = K_1 \frac{e + x}{100 - e - x},$$

în care x este cantitatea din baza B_2OH neutralizată în momentul $(100 - e)$% HX adăugat. Pentru calculul lui x se folosește aceeași formulă (v. p. 155).

La primul punct de echivalență:

$$[OH^-] = \sqrt{K_1 K_2}.$$

Imediat după primul punct de echivalență se folosește formula:

$$[OH^-] = K_1 \frac{100 - (a + y)}{a + y},$$

în care:

$$a = \frac{100\frac{K_1}{K_2}}{\frac{K_1}{K_2} + \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}}$$

şi este proporţia (în %) din baza mai tare B_1OH neutralizată la primul punct de echivalenţă, iar y este proporţia (în %) din aceeaşi bază neutralizată la adaosul de $(100 + e)$ % HX. Pentru calculul lui y se foloseşte aceeaşi formulă (v. p. 155).

Se va considera acum amestecul de amoniac ($K_1 = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$) şi piridină ($K_2 = 1{,}4 \cdot 10^{-9}$) în concentraţii 10^{-1} n. Pentru a stabili indicatorul în cazul în care $e = \pm 1$ %, se ia raportul:

$$\frac{K_1}{K_2} = 1{,}28 \cdot 10^4.$$

Cum $\lg 1{,}28 \cdot 10^4 = 4{,}11$, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}50$ (v. tabela 38 şi fig. 22)

$$[OH^-] = \sqrt{1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}4 \cdot 10^{-9}} = 1{,}58 \cdot 10^{-7},$$

$p\mathrm{OH} = 6{,}80$ şi $p\mathrm{H} = 7{,}20$. Prin urmare:

$$(p\mathrm{H})_{99\%} = 7{,}20 - \frac{1}{2} \cdot 0{,}50 = 6{,}95$$

şi

$$(p\mathrm{H})_{101\%} = 7{,}20 + \frac{1}{2} \cdot 0{,}50 = 7{,}45.$$

Se va folosi deci un indicator mixt sau o soluţie de comparaţie. S-ar putea folosi şi un indicator care are una din limitele intervalului de viraj cuprinse între $p\mathrm{H} = 6{,}95$ şi 7,45 (de exemplu roşu-crezol).

Piridina se va titra cu o exactitate mai mică, deoarece pentru $c = 5 \cdot 10^{-2}$ (volumul s-a dublat), $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}73$ abia pentru $e = +1$ % (v. tabelele 33 şi 47).

Bazele sînt în concentraţii diferite. Toate consideraţiile expuse la titrarea amestecurilor de acizi în concentraţii neegale sînt valabile şi la titrarea amestecurilor de baze în concentraţii diferite, cu singura deosebire că la punctul de echivalenţă se va calcula $[OH^-]$ cu ajutorul formulei:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2}{r}},$$

în care, ca şi la acizi, r este raportul dintre concentraţia bazei mai tari şi concentraţia bazei mai slabe.

4. Dozarea amoniacului în prezența hexametilen-tetraminei (dozarea aldehidei formice). Problema dozării amoniacului în prezență de hexametilen-tetramină se pune de fapt la dozarea aldehidei formice. Soluției de aldehidă formică, în prealabil neutralizată (la pH $\approx 6{,}5 - 7{,}0$), i se adaugă un exces dintr-o soluție titrată de amoniac. Are loc reacția :

$$6\ CH_2O + 4\ NH_3 = N_4(CH_2)_6 + 6\ H_2O$$

Se lasă în repaus o oră, iar apoi excesul de amoniac ($K_1 = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$) urmează să se titreze cu HCl în prezența unei alte baze, hexametilen-tetramina ($K_2 = 8{,}4 \cdot 10^{-10}$). Deoarece :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{1{,}79 \cdot 10^{-5}}{8{,}4 \cdot 10^{-10}} = 2{,}13 \cdot 10^4,$$

titrarea amoniacului va fi suficient de exactă la :

$$[OH^-] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = \sqrt{1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot 8{,}4 \cdot 10^{-10}} = 1{,}23 \cdot 10^{-7},$$

pOH $= 6{,}91$ și pH $= 7{,}09$. Se va titra deci în prezența albastrului bromtimol, a roșului fenol sau a acidului rozolic. Cantitatea de aldehidă formică din proba analizată va fi :

$$g\ CH_2O = \frac{n \cdot T \cdot 45{,}024}{417{,}03},$$

în care n și T sînt ml și titrul soluției de amoniac consumat în reacție.

f. Neutralizarea bazelor polivalente

Deoarece o bază polivalentă se comportă în soluție ca un amestec de baze slabe de tării diferite, dar de concentrații egale, toate considerațiile expuse la neutralizarea amestecurilor de baze slabe în concentrații egale vor fi valabile și pentru neutralizarea bazelor polivalente.

La neutralizarea primei trepte de disociere a bazei polivalente, se calculează întîi $[OH^-]$ cu ajutorul formulei :

$$[OH^-]_1 = \sqrt{K_1 \cdot K_2},$$ apoi pOH-ul și final pH-ul.

La neutralizarea treptei a doua, se calculează $[OH^-]$ cu ajutorul aceleași formule, dar care folosește celelalte constante de disociere a bazei, deci :

$$[OH^-]_2 = \sqrt{K_2 \cdot K_3}$$

și în general pentru neutralizarea în treapta $n-1$:

$$[OH^-]_{n-1} = \sqrt{K_{n-1} \cdot K_n}.$$

Pentru neutralizarea în treapta ultimă, considerînd cazul unei baze slabe cu o constantă de disociere K_n, deci la ultima echivalență :

$$[H^+]_n = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_n}},$$

în care c este concentrația sării BX_n la ultima echivalență. În concluzie, pentru neutralizarea ultimei trepte a unei baze polivalente, se aplică toate considerațiile expuse la neutralizarea bazelor slabe cu acizi tari.

Formulele cu ajutorul cărora se calculează $[OH^-]$ la neutralizarea în trepte intermediare, ca și la ultima treaptă, presupun că hidroliza sării formate la neutralizarea în treapta anterioară este practic împiedicată la pH-ul mai acid la care are loc neutralizarea în treapta respectivă.

Ca și în cazul neutralizării acizilor polivalenți, în cazul neutralizării bazelor polivalente, primul considerent care trebuie luat în seamă la neutralizarea într-una din treptele intermediare este acela dacă raportul $\frac{K_n}{K_{n+1}} \geqslant 10^4$, deoarece numai în acest caz titrarea va fi suficient de exactă. Chiar dacă raportul $\frac{K_n}{K_{n+1}} \geqslant 10^4$, se va titra cu ajutorul soluțiilor de comparație și numai pentru valori mari ale acestui raport (10^6—10^7) se va putea titra fără ajutorul acestor soluții.

Pentru alegerea indicatorului, adică pentru calculul $(p\text{H})_{(100-e)\%}$ și $(p\text{H})_{(100+e)\%}$ se folosesc aceleași considerente ca și în cazul acizilor polivalenți, respectiv a acizilor monovalenți în concentrații egale (v. tabela 38 și fig. 22).

Sînt multe baze slabe la care $\frac{K_n}{K_{n+1}} < 10^4$ și deci nu se vor putea titra suficient de exact la o treaptă intermediară, dar au $K_{ultim} > 10^{-9}$ și se vor putea titra deci la treapta ultimă. Astfel, de exemplu, etilen-diamina ($K_1 = 2{,}88 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 8{,}71 \cdot 10^{-8}$) se va putea titra suficient de exact abia la treapta a doua (ultima), deoarece :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{2{,}88 \cdot 10^{-5}}{8{,}71 \cdot 10^{-8}} = 3{,}3 \cdot 10^2, \quad \text{dar} \quad K_2 > 10^{-8}.$$

Pentru calculul curbei de titrare se va considera cazul piperazinei ($K_1 = 6{,}4 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 3{,}7 \cdot 10^{-9}$) de concentrație inițială 10^{-1} n.

La început, pînă nu se adaugă HCl,

$$[OH^-] = \sqrt{K_1 \cdot c}.$$

După adaosul de HCl pînă aproape de primul punct de echivalență, apare o soluție tampon, pentru care :

$$[OH^-] = K_1 \frac{[B(OH)_2]}{[BOHCl]}.$$

În jurul punctului de echivalență (înainte și după) pentru a calcula $[OH^-]$ se folosesc considerațiile și formulele deduse pentru amestecurile de acizi slabi în concentrații egale, respectiv pentru amestecurile de baze slabe în concentrații egale.

În continuare, pînă la al doilea punct de echivalență, avem de asemenea o soluție tampon pentru care :

$$[OH^-] = K_2 \frac{[BOHCl]}{[BCl_2]}.$$

La al doilea punct de echivalență (ultimul) $[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_2}}$, în care c este concentrația molară a sării BCl_2.

(La primul punct de echivalență $[OH^-] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$).

Rezultatele calculului sînt trecute în tabela 50 și în figura 30.

Bazele organice polivalente care nu sînt solubile în apă se dozează ca și cele monovalente, adică se dizolvă într-un exces dintr-o soluție titrată de HCl, care se va retitra cu NaOH în prezența unui indicator, sau unui amestec de indicatori, sau cu ajutorul unei soluții de comparație pînă la pH-ul de neutralizare a treptei intermediare a n-a pentru care raportul $\frac{K_n}{K_{n+1}} \geqslant 10^4$.

Tabela 50

Variația pH-ului corespunzătoare unor momente ale titrării piperazinei în concentrație 10^{-1} n cu HCl

%	0	10	50	90	99	100	101	110	150	190	199	200	201	210	250
pH	11,40	10,76	9,81	8,85	7,98	7,70	7,42	6,52	5,57	4,61	3,57	3,52	3,47	2,49	1,84
ΔpH		→				0,56	←	→				0,10	←		

Chinina ($K_1 = 1{,}0 \cdot 10^{-6}$, $K_2 = 1{,}35 \cdot 10^{-10}$) se va putea doza în acest mod. Excesul de HCl se va neutraliza cu NaOH la :

$$[OH^-] = \sqrt{1{,}0 \cdot 10^{-6} \cdot 1{,}35 \cdot 10^{-10}} = 1{,}16 \cdot 10^{-8}.$$

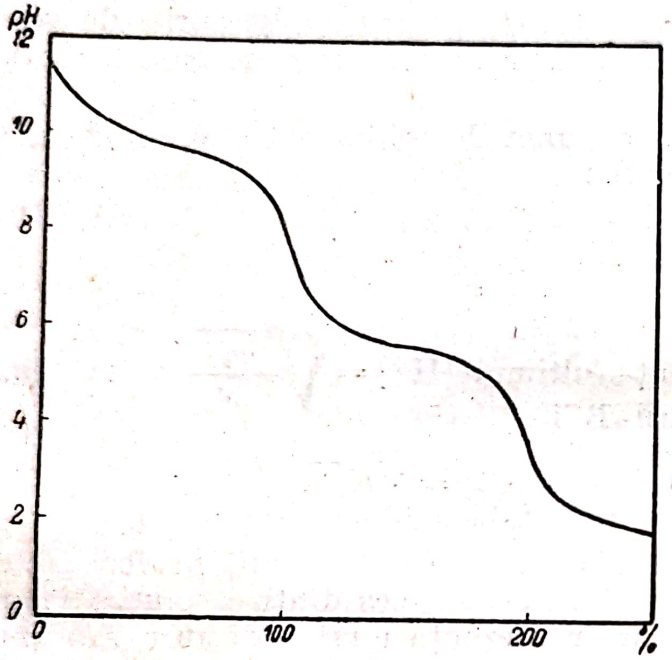
$$p\text{OH} = 7{,}93 \quad \text{și} \quad p\text{H} = 6{,}07,$$

Scanned with OKEN Scanner

deci în prezenţa roşului clor-fenol (la portocaliu) şi cu ajutorul unei soluţii de comparaţie.

Chinina nu se va putea neutraliza pînă la sarea neutră la

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1{,}35 \cdot 10^{-10}}} = 1{,}92 \cdot 10^{-3} \text{ şi la } pH = 2{,}72,$$



deoarece în treapta ultimă de disociaţie este o bază prea slabă, respectiv sarea neutră este prea hidrolizată (v. neutralizarea bazelor slabe cu acizi tari). În cazul de faţă, deci, excesul de HCl nu se va putea neutraliza suficient de exact la $pH = 2{,}72$, deoarece în aceste condiţii (baza prea slabă), variaţia pH-ului în jurul acestui punct de echivalenţă este prea mică.

Fig. 30. Curba de titrare a piperazinei cu HCl.

g. Titrarea sărurilor cu hidroliză acidă ale bazelor monovalente. Curba de titrare

Reacţia de deplasare a unei baze slabe de către o bază tare se poate scrie în modul următor :

$$BX + NaOH = NaX + BOH,$$

respectiv :

$$B^+ + OH^- \rightleftharpoons BOH.$$

Toate consideraţiile expuse la titrarea sărurilor cu hidroliză alcalină ale acizilor monovalenţi sînt valabile şi la titrarea sărurilor cu hidroliză acidă ale bazelor monovalente, cu singura deosebire că, imediat după adaosul de NaOH, se calculează nu $[H^+]$, ci $[OH^-]$, după care se trece la pH.

Astfel iniţial :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_b}},$$

în care c este concentraţia molară a sării BX.

După adaosul de HX pînă aproape de punctul de echivalență :

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{[BOH]}{[BX]} = K_b \cdot \frac{b}{c}$$

în care $c = [B^+]_{BX}$ și $b = [BOH]$.

În imediata vecinătate a punctului de echivalență, deci cînd nu mai există condiția $[B^+]_{BOH} \ll [B^+]_{BX}$ și $[OH^-] \ll [BOH]_{total}$, se folosește formula :

$$[OH^-] = -\frac{c + K_b}{2} + \sqrt{\frac{(c + K_b)^2}{4} + b \cdot K_b}.$$

La punctul de echivalență :

$$[OH^-] \approx \sqrt{b \cdot K_b}.$$

Imediat după punctul de echivalență, $[OH^-]_{total} = [OH^-]_{NaOH} + [OH^-]_{BOH} = a + x$. Pentru x avem formula :

$$x = -\frac{a + K_b}{2} + \sqrt{\frac{(a + K_b)^2}{4} + a \cdot K_b},$$

astfel încît $pOH = -lg(a + x)$.

Mai departe, după punctul de echivalență :

$$[OH^-]_{BOH} \ll [OH^-]_{NaOH} \text{ și deci } pOH = -\lg [NaOH].$$

În tabela 51 se dau valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării diferitelor săruri cu hidroliză acidă ale unor baze slabe monovalente în concentrație 10^{-1} n, iar în figura 31 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare.

Tabela 51

Valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării cu NaOH a unor săruri ale unor baze slabe monovalente cu hidroliză acidă în concentrația 10^{-1} n

K_b	pH										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10^{-12}	1,50	1,60	2,00	2,95	4,00	5,00	7,35	9,70	10,70	11,60	11,96
10^{-11}	2,00	2,30	3,00	3,95	5,00	6,00	7,85	9,70	10,70	11,68	11,96
10^{-10}	2,50	3,05	4,00	4,95	6,00	7,00	8,35	9,70	10,70	11,68	11,96
10^{-9}	3,00	4,05	5,00	5,95	7,00	8,00	8,85	9,70	10,70	11,68	11,96
10^{-8}	3,50	5,05	6,00	6,95	8,00	9,00	9,35	9,70	10,70	11,68	11,96
10^{-7}	4,00	6,05	7,00	7,95	9,00	9,69	9,85	9,98	10,70	11,68	11,96
10^{-6}	4,50	7,05	8,00	8,95	10,00	10,30	10,35	10,30	10,70	11,68	11,96
10^{-5}	5,00	8,05	9,00	9,95	10,69	10,83	10,85	10,88	11,01	11,68	11,96

Scanned with OKEN Scanner

În tabela 52 se dau valorile pH-ului din imediata apropiere a punctului de echivalenţă la titrarea cu NaOH a diferitelor săruri cu hidroliză acidă, pentru concentraţiile $1n$, $10^{-1}\ n$ şi $10^{-2}\ n$.

Tabela 52

Valorile pH-ului din imediata apropiere a punctului de echivalenţă la titrarea cu NaOH a diferitelor săruri cu hidroliză acidă pentru concentraţiile $1n$, $10^{-1}n$ şi $10^{-2}\ n$

K_b	$1\ n$					$10^{-1}\ n$					$10^{-2}\ n$				
	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%
10^{-12}	4,00	5,00	7,85	10,70	11,70	4,00	5,00	7,35	9,70	10,70	4,00	5,00	7,00	8,70	9,70
10^{-11}	5,00	6,00	8,35	10,70	11,70	5,00	6,00	7,85	9,70	10,70	5,00	6,00	7,35	8,70	9,70
10^{-10}	6,00	7,00	8,85	10,70	11,70	6,00	7,00	8,35	9,70	10,70	6,00	7,00	7,85	8,70	9,70
10^{-9}	7,00	8,00	9,35	10,70	11,70	7,00	8,00	8,85	9,70	10,70	7,00	8,00	8,35	8,70	9,70
10^{-8}	8,00	9,00	9,85	10,70	11,70	8,00	9,00	9,35	9,70	10,70	8,00	8,70	8,85	9,00	9,70
10^{-7}	9,00	9,93	10,35	10,77	11,70	9,00	9,69	9,85	9,98	10,70	8,93	9,30	9,35	9,40	9,77
10^{-6}	10,00	10,70	10,85	11,00	11,70	10,00	10,30	10,35	10,30	10,70	9,69	9,83	9,85	9,87	10,01
10^{-5}	10,93	11,30	11,35	11,40	11,77	10,69	10,83	10,85	10,88	11,01	10,29	10,34	10,35	10,36	10,41

În figura 32 sîn reprezentate curbele de titrare a sării BX pentru $K_b = 10^{-8}$ şi în concentraţiile $1n$, $10^{-1}\ n$ şi $10^{-2}\ n$.

Valorile variaţiilor pH-ului (ΔpH) în jurul punctului de echivalenţă sînt trecute în tabela 42, în care evident că în loc de K_a figurează K_b.

Din datele cuprinse în tabela 42, precum şi din figurile 31 şi 32, rezultă că variaţia pH-ului în jurul punctului de echivalenţă, ΔpH, va fi cu atît mai mare, cu cît concentraţia sării este mai mare şi cu cît hidroliza sării va fi mai puternică, respectiv cu cît baza slabă care va fi deplasată va fi mai slabă.

Condiţiile titrării cu NaOH ale sărurilor cu hidroliză acidă ale bazelor monovalente se găsesc cuprinse în tabela 43, în care evident că în loc de K_a vom avea K_b.

În soluţii alcoolice este posibilă şi titrarea sărurilor pentru care $K_b \approx \approx 10^{-5}$ (clorura de amoniu, sulfatul de amoniu etc.), deoarece în mediu cu o constantă dielectrică mai mică, baza BOH este mai slab disociată şi astfel ΔpH în jurul punctului de echivalenţă are valori suficient de mari.

1. Titrarea sărurilor cu acizii tari ale bazelor polivalente. Sărurile cu acizii tari ale bazelor polivalente se titrează cu NaOH, fie pînă la trepte intermediare, fie pînă la baza $B(OH)_n$. Toate consideraţiile expuse la titrarea amestecurilor de baze monovalente în concentraţii egale, respectiv a bazelor polivalente, sînt întru totul valabile şi în acest caz. Pentru titrarea pînă la baza liberă $B(OH)_n$, urmează a se folosi consideraţiile expuse mai sus la titrarea sărurilor cu acizii tari ale bazelor slabe monovalente. În acest caz, urmează ca pînă la acest ultim punct de echivalenţă, pH-ul să se calculeze considerînd soluţia tampon $B(OH)_{n-1}X + B(OH)_n$.

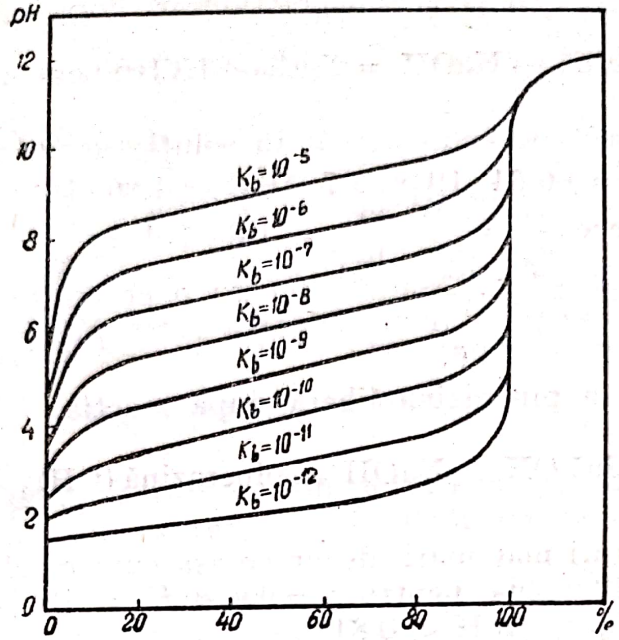


Fig. 31. Curbele de titrare cu NaOH a sărurilor cu hidroliză acidă în concentrație $10^{-1}n$.

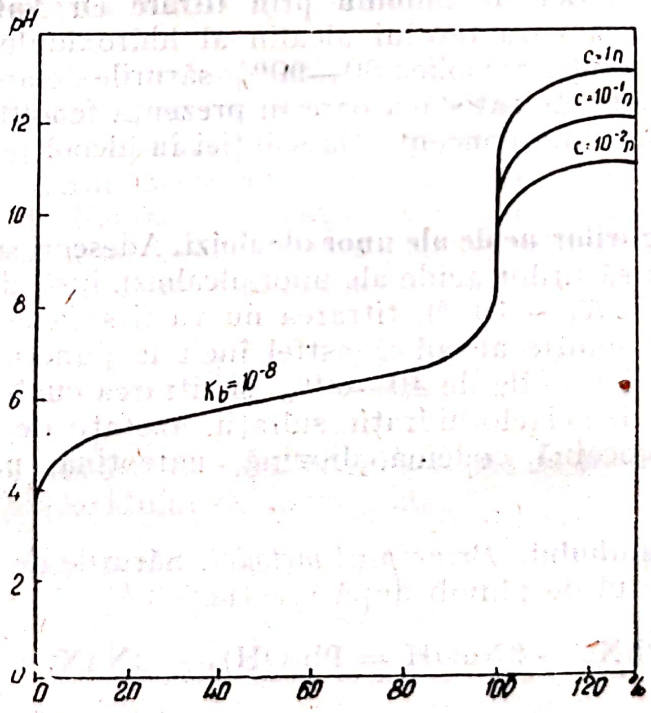


Fig. 32. Curbele de titrare cu NaOH a unei sări cu hidroliză acidă, $K_b = 10^{-8}$, în concentrațiile $1n$, $10^{-1}n$ și $10^{-2}n$.

Se va considera titrarea diclorhidratului de piperazină, care se va nota $(HCl)_2$ piperazină, pînă la monoclorhidrat, după reacţia :

$$(HCl)_2 \text{ piperazină} + NaOH = NaCl + HCl \cdot \text{piperazină} \cdot OH.$$

La primul punct de echivalenţă, în soluţie avem monoclorhidrat şi $[OH^-] = \sqrt{K_1 K_2} = \sqrt{6{,}64 \cdot 10^{-5} \cdot 3{,}7 \cdot 10^{-9}} = 4{,}96 \cdot 10^{-7}$, $pOH = 6{,}30$ şi $pH = 7{,}70$. Deoarece $\frac{K_1}{K_2} = \frac{6{,}64 \cdot 10^{-5}}{3{,}70 \cdot 10^{-9}} = 1{,}8 \cdot 10^4$, $\lg \frac{K_1}{K_2} = 4{,}26$ şi $\Delta pH = 0{,}56$, pentru $e = \pm 1\%$. Aşadar, pentru o eroare de cel mult $>1\%$, indicatorul trebuie să-şi schimbe culoarea între $pH = 7{,}70 - 0{,}28 = 7{,}42$ şi $pH = 7{,}70 + 0{,}26 = 7{,}96$.

Titrarea pînă la piperazina liberă după reacţia :

$$HCl \cdot \text{piperazină } OH + NaOH = \text{piperazină } (OH)_2 + NaCl$$

va fi însoţită de erori mai mari, deoarece aşa cum rezultă din datele cuprinse în tabela 42, abia pentru $c = 1n$ şi $K_b = 10^{-5}$, $\Delta pH = 0{,}84$. În cazul de faţă, desigur, $\Delta pH < 0{,}84$.

Curba de titrare a unei sări cu un acid tare a unei baze polivalente asemănătoare cu curba de titrare a unui acid polivalent (v. fig. 23).

2. Dozarea sărurilor de amoniu prin titrare cu NaOH. Se bazează tocmai pe micşorarea caracterului alcalin al hidroxidului de amoniu în mediu alcoolic. În soluţie alcoolică 80—90%, sărurile de amoniu se titrează cu NaOH cu o exactitate satisfăcătoare în prezenţa fenolftaleinei, sau mai bine a timolftaleinei, cînd concentraţia soluţiei în alcool poate fi chiar numai de 50%.

3. Dozarea sărurilor acide ale unor alcaloizi. Adeseori se pune problema titrării cu NaOH a sărurilor acide ale unor alcaloizi, însă cum unii sînt încă baze destul de tari ($K_b \sim 10^{-6}$), titrarea nu va fi suficient de exactă. Se lucrează atunci în soluţie alcoolică astfel încît la punctul de echivalenţă concentraţia în alcool să fie de 40—60% şi titrarea cu NaOH se conduce în prezenţa fenolftaleinei (clorhidraţii, sulfaţii, azotaţii de aconitină, apomorfină, chinină, cocaină, codeină, dionină, narcotină, papaverină, pilocarpină, tebaină).

4. Dozarea plumbului. *Principiul metodei.* Sărurile de plumb precipită cu NaOH, hidroxidul de plumb după reacţia :

$$PbX_2 + 2NaOH = Pb(OH)_2 + 2NaX.$$

În acest caz, baza deplasată este atît slab disociată cît şi greu solubilă.

În prezenţa unui indicator de adsorbţie, precipitatul de hidroxid de plumb se va colora la punctul de echivalenţă.

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru. Soluția sării de plumb, în concentrație de la 10^{-1} pînă la 10^{-2} *m*, se titrează cu NaOH, în prezența fluoresceinei, diclor-fluoresceinei sau dibrom-fluoresceinei (3—5 picături dintr-o soluție 0,5% în apă a sării de sodiu) pînă cînd la punctul de echivalență, precipitatul de $Pb(OH)_2$, se colorează în roz.

Pentru calculul cantității de Pb^{2+}, se consideră reacția :

$$Pb^{2+} + 2NaOH = Pb(OH)_2 + 2Na^+.$$

5. Dozarea sărurilor de magneziu. Hidroxidul de magneziu este o bază tare, dar fiind greu solubilă ($S = 5{,}5 \cdot 10^{-12}$), sărurile de magneziu precipită cu bazele tari solubile (NaOH, KOH etc). În acest caz, deci echilibrul :

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2$$

este deplasat spre dreapta, însă nu din cauza formării unei baze slabe. În orice caz, reacția are loc din cauza scăderii concentrației în ionii de Mg^{2+} prin formarea unui precipitat.

Modul de lucru. Soluției neutre a sării de magneziu i se adaugă un exces dintr-o soluție de NaOH 1*n* sau KOH, se aduce la fierbere și după răcire se trece cantitativ într-un balon cotat și se diluează cu apă la semn. Se filtrează printr-un filtru uscat într-un vas uscat și după îndepărtarea primilor 5 pînă la 10 ml, într-o cotă-parte a filtratului, se titrează excesul de NaOH (alcalinitatea totală) cu HCl în prezența metiloranjului sau a roșului metil.

Filtrarea nu este absolut necesară, dar în acest caz se lucrează în soluție alcoolică 70%. Se adaugă de asemenea, un exces dintr-o soluție de NaOH și după 10—15 min se titrează cu HCl în prezență de timolftaleină. Dacă în soluție se găsesc săruri de calciu, în loc de alcool etilic se folosește alcool metilic. Excesul de NaOH se adaugă în scopul micșorării solubilității hidroxidului de magneziu, deci pentru a mări exactitatea titrării.

Cantitatea de magneziu din proba analizată va fi :

$$g\ Mg = \frac{n \cdot T \cdot 12{,}16}{40{,}005},$$

în care *n* și *T* sînt numărul de ml și titrul soluției de NaOH, consumat pentru precipitarea hidroxidului de magneziu.

III. Volumetria prin reacţii de oxido-reducere (redox)

I. Generalităţi

a. Reacţii de oxido-reducere (reacţii cu schimb de electroni)

Reacţiile de oxidoreducere, sau redox, cum se mai numesc, sînt extrem de numeroase şi de aceea pot constitui pentru chimistul analist o sursă importantă pentru metode de analiză.

Pentru ca o reacţie redox, ca de altfel orice reacţie, să poată fi utilizată în vederea unei dozări, ea trebuie să întrunească anumite condiţii : 1) să fie practic totală şi (în funcţie de eroarea admisibilă) să se efectueze într-un timp scurt şi 2) să se poată sesiza uşor sfîrşitul, respectiv punctul de echivalenţă. Pentru a cunoaşte bine factorii care pot avea o influenţă asupra echilibrului reacţiilor redox, ca şi asupra posibilităţilor de a sesiza punctul de echivalenţă, este necesar să se expună consideraţiile teoretice fundamentale asupra acestor reacţii.

1. Oxidarea. Într-o reacţie chimică un corp este oxidat atunci cînd sarcina pozitivă creşte, respectiv scade sarcina negativă. Deoarece creşterea sarcinii pozitive, respectiv scăderea sarcinii negative, are loc o dată cu pierderea de electroni, oxidarea se poate defini ca fiind o reacţie cu pierdere de electroni.

În general, o reacţie de oxidare se poate scrie astfel :

$$A^{m+} - ne^- \rightarrow A^{(m+n)+}.$$

Ionul A^{m+} pierde electroni şi se oxidează.

Trecerea metalelor în soluţie sub formă de cationi este o reacţie de oxidare. De exemplu :

$$Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$$
$$Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$$
$$Na - e^- \rightarrow Na^+ \text{ etc.}$$

Scanned with OKEN Scanner

Mulți cationi pot pierde mai departe electroni trecînd într-o formă și mai oxidată. De exemplu :

$$Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$$
$$Sn^{2+} - 2e^- \rightarrow Sn^{4+}$$
$$Cu^{+} - e^- \rightarrow Cu^{2+}$$
$$Mn^{2+} - 5e^- \rightarrow Mn^{7+}{}_{(permanganat)}, \text{ respectiv}$$

$$Mn^{2+} - 5e^- + 2O_2 \rightarrow MnO_4^-,$$

$$Cr^{3+} - 3e^- \rightarrow Cr^{6+}{}_{(cromat)}, \text{ respectiv}$$

$$Cr^{3+} - 3e^- + 2O_2 \rightarrow CrO_4^{2-}.$$

2. Reducerea. Într-o reacție chimică un corp este redus atunci cînd sarcina sa pozitivă scade, respectiv crește sarcina negativă.

Deoarece scăderea sarcinii pozitive, respectiv creșterea sarcinii negative are loc o dată cu cîștigul de electroni, reducerea se poate defini ca fiind o reacție cu consum de electroni.

În general, o reacție de reducere se poate scrie astfel :

$$B^{p+} + ne^- \rightarrow B^{(p-n)+}.$$

Ionul B^{p+} cîștigă electroni și se reduce.

Trecerea ionilor metalici (pozitivi) de la starea superioară de valență la stări inferioare, sau de la o anumită valență la metal elementar, este o reacție de reducere. De exemplu :

$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$; $Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$; $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$

$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$; $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$; $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ etc.

sau

$Mn^{7+} + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$, respectiv $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$Cr^{6+} + 3e^- \rightarrow Cr^{3+}$, respectiv $Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$

3. Oxido-reducerea. Deoarece electronii pe care îi pierde un element cînd se oxidează vor fi primiți de un alt element care se reduce, în realitate aceste două fenomene, oxidarea și reducerea se vor petrece concomitent, dînd loc la reacții de oxidoreducere sau prescurtat reacții redox.

Din acest motiv, cele două reacții generale de oxidare și de reducere se pot scrie împreună, considerîndu-le reversibile, ceea ce în fond corespunde realității în foarte multe cazuri. Astfel :

$$A^{m+} + B^{p+} \rightleftharpoons A^{(m+n)+} + B^{(p-n)+}$$
$$red_2 + ox_1 \rightleftharpoons ox_2 + red_1$$

pentru care legea acțiunii maselor va fi de forma :

$$K = \frac{[A^{(m+n)+}] \cdot [B^{(p-n)+}]}{[A^{m+}] \cdot [B^{p+}]} \text{ și } K = \frac{[ox_2] \cdot [red_1]}{[red_2] \cdot [ox_1]}.$$

În mod cu totul general, o reacție redox se poate scrie astfel :

$$aA^{m+} + bB^{p+} \rightleftharpoons aA^{(m+n)+} + bB^{(p-n)+}$$

respectiv :

$$a\ red_2 + b\ ox_1 \rightleftharpoons a\ ox_2 + b\ red_1 .$$

Dacă se consideră din nou separat cele două reacții, în locul reacției de oxidare, se va scrie :

$$A^{m+} - ne^- \rightleftharpoons A^{(m+n)+}$$

$$red_1 - ne^- \rightleftharpoons ox_1,$$

pentru care :

$$K = \frac{[A^{(m+n)+}] \cdot [e^-]^n}{[A^{m+}]}, \text{ respectiv } K = \frac{[ox_1] \cdot [e^-]^n}{[red_1]}.$$

În sensul de la stînga la dreapta are loc o oxidare a lui A^{m+}, deci A^{m+} este reducătorul, iar în sensul de la dreapta la stînga are loc o reducere a lui $A^{(m+n)+}$, deci $A^{(m+n)+}$ este oxidantul. Este ceea ce se numește un sistem redox.

În locul reacției de reducere se poate scrie :

$$B^{p+} + ne^- \rightleftharpoons B^{(p-n)+}$$

$$ox_2 + ne^- \rightleftharpoons red_2,$$

pentru care :

$$K = \frac{[B^{(p-n)+}]}{[B^{p+}][e^-]^n}, \text{ respectiv } K = \frac{[red_2]}{[ox_2][e^-]^n}.$$

În sensul de la stînga la dreapta are loc o reducere a lui B^{p+}, deci B^{p+} este oxidantul, iar în sensul de la dreapta la stînga $B^{(p-n)+}$ se oxidează, deci $B^{(p-n)+}$ este reducătorul. Și în acest caz sistemul este un sistem redox.

În reacțiile redox se poate vorbi deci de o concentrație a electronilor, ca și de concentrația oricărui participant la reacție.

În urma celor expuse, reiese clar că în reacțiile redox participă totdeauna două sisteme redox.

Scanned with OKEN Scanner

În continuare se dau cîteva reacții redox dintre cele amintite mai înainte :

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2Fe^{2+} \quad \text{pentru care} \quad K = \frac{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2},$$

sau

$$Mn^{7+} + 5Fe^{2+} \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+},$$

respectiv :

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O,$$

pentru care :

$$K = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}.$$

Alături de reacțiile redox reversibile sînt și reacții redox ireversibile, de exemplu arderile sau reacția de oxidare a sulfiților în sulfați cu permanganat :

$$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O.$$

Un caz oarecum particular îl ocupă reacțiile de oxidare sau de reducere electrolitică, care, raportate la condițiile de lucru, pot fi socotite ireversibile. În cazul cu totul general :

$$A^{m+} - ne^- = A^{(m+n)+} \quad \text{(oxidare anodică)}. \tag{1}$$

și

$$B^{p+} + ne^- = B^{(p-n)+}, \text{ sau } B^{p+} + pe^- = B \tag{2}$$

(reducere catodică).

În aceste cazuri, la reacția redox participă de asemenea două sisteme, și anume sistemul care se găsește în vasul de reacție și „sistemul" care furnizează sau primește electroni, adică sursa de curent.

Viteza acestor reacții poate fi hotărîtă de către analist, și anume, debitul de electroni poate fi reglat. Se știe că prin trecerea unui faraday se reduce sau se oxidează un echivalent-gram de element sau de substanță Un faraday = 96 496 coulombi și cum 1 coulomb = 1 amper-secundă, rezultă că un amper-oră = 3 600 coulombi și deci un faraday = 26,8 amperi-oră = 26,8 · 60 = 1 608 amperi-minut. Deci pentru un echivalent-gram sînt necesari 1 608 amperi-minut.

În concluzie dacă, printr-un mijloc oarecare se sesizează punctul de echivalență în reacțiile (1) sau (2), de exemplu prin creșterea bruscă a potențialului, și dacă se cunoaște cantitatea, respectiv „volumul" de reactiv e^-, adică numărul de electroni, se poate calcula cantitatea de substanță. A^{m+}, respectiv B^{p+}. De fapt, aceasta este o titrare cu electroni, în condiții speciale. Acest capitol al analizei chimice se cunoaște și se numește analiza electrocronometrică (F. I. Trișin), deoarece plecînd de la intensități constante ale curentului, deci de la un anumit debit de electroni, și măsurîndu-se

timpul, se poate determina cantitatea de substanţă aflată în volumul de soluţie luată în lucru. Deocamdată metoda se foloseşte numai la dozarea elementelor prin consum de electroni, deci prin reducere.

Problema aceasta a titrării cu o „soluţie de electroni" se poate spune că s-a impus în ultima vreme şi de aceea coulombul a fost propus drept etalon în chimia analitică (P. S. Tutundzic).

4. Electronul ca participant al reacţiei redox. Electronul este un participant efectiv al reacţiilor de oxidoreducere.

Încălzind un metal la o temperatură suficient de ridicată, el cedează electroni, trecînd din forma atomică în forma de ioni pozitivi (această proprietate este foarte mult aplicată în radio-tehnică).

Cedarea electronilor se face treptat; la început, metalul pierde numai un singur electron. Astfel, la încălzirea calciului metalic:

$$Ca \rightleftharpoons Ca^+ + e^- + Q \quad (Q = 140\,000 \text{ cal}).$$

Dacă electronul este un participant efectiv al reacţiei, trebuie să se aplice acestui echilibru legea acţiunii maselor, ţinînd seama şi de concentraţia electronilor:

$$\frac{[Ca^+]\,[e^-]}{[Ca]} = K_c = \frac{p_{Ca^+} \cdot p_{e^-}}{p_{Ca}} = K_p,$$

p fiind presiunile parţiale respective (reactanţii şi produşii sînt în stare gazoasă şi presiunea unui gaz este proporţională cu concentraţia sa). Notînd cu α gradul de disociaţie, pentru K_p se obţine şi următoarea expresie (pentru constanta de echilibru):

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} c.$$

Gradul de ionizare α putîndu-se determina şi prin măsurători optice, se poate deci afla valoarea constantei de echilibru K_p.

Pe de altă parte, valoarea lui K_p se poate deduce şi teoretic (termonamic) dintr-o ecuaţie în care fiecare participant la reacţie intervine printr-o constantă chimică şi deci inclusiv electronul în cazul de mai sus:

$$\lg K_p = -\frac{Q}{4{,}57} + 2{,}5 \lg T + \Sigma j_k;$$

j_k este constanta chimică pentru fiecare participant la reacţie (pentru electron $j_k = -6{,}6$).

Valoarea dedusă teoretic este aceeaşi cu aceea determinată experimental. De aici rezultă că legea acţiunii maselor se poate aplica la reacţia de mai sus şi rezultă deci că şi electronul este un participant efectiv al reacţiei, un participant care intră în reacţie cu concentraţia sa bine definită. Se poate vorbi deci de o concentraţie a electronilor în aceste reacţii de oxido-reducere, ca şi de concentraţia oricărei alte substanţe ce participă la reacţie.

Scanned with OKEN Scanner

b. Potențial redox

Un ion capabil să fie redus sau oxidat, dacă se află într-o soluție, prezintă tendința de a se reduce, respectiv de a se oxida. Considerîndu-se o soluție care conține o sare feroasă alături de o sare ferică și în care este introdus un electrod inert de aur, paladiu sau platină (un electrod se numește inert dacă nu este atacat de soluție), ionii Fe^{2+} vor avea tendința de a trece în ioni Fe^{3+} cedînd un electron electrodului, iar ionii Fe^{3+} au tendința de a trece în ioni Fe^{2+} luînd un electron de la electrodul inert. După cum intensitatea primului fenomen este mai mare sau mai mică decît intensitatea celui de-al doilea fenomen posibil, electrodul inert se va încărca față de soluție cu electricitate negativă sau pozitivă. Între electrod și soluție se stabilește o diferență de potențial. Se poate demonstra că valoarea acestei diferențe de potențial este dată de formula următoare (Nernst) :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

și pentru sistemul redox considerat potențialul redox E_0 al electrodului inert, cufundat în soluția acestui sistem este :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]},$$

în care :

E_0 este o constantă care caracterizează din punct de vedere chimic sistemul redox ;
R — constanta gazelor ;
T — temperatura absolută ;
n — numărul electronilor care participă la reacție ;
F — un faraday (96 496 coulombi) ;
ln — logaritmul natural (baza e).

Pentru $t = 20°C$, deci $T = 293{,}16°K$, și trecînd la logaritmii zecimali, expresia potențialului ia următoarea formă :

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}.$$

Pentru sistemele redox practic ireversibile, la care numai forma oxidată participă la reacție cu viteză măsurabilă, expresia potențialului va fi de forma :

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg [oxidant].$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru sistemele redox la a căror transformări participă și ioni de hidrogen, în expresia potențialului intră și concentrația acestora. Astfel pentru sistemul: $MnO_4^- + 5e^- + 8\,H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ avem:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} [H^+]^8$$

În cazul general al unui sistem redox de această natură:

$$ox + ne^- + qH^+ \rightleftharpoons red + \frac{q}{2} H_2O,$$

se poate scrie:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]} [H^+]^q.$$

Prin dezvoltarea acestei formule se obține:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \cdot q \lg [H^+] + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}, \text{ adică:}$$

$$E = E_0 - \frac{0{,}058 \cdot q}{n} \cdot pH + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}.$$

Dacă se ia $E_0 - \frac{0{,}058 \cdot q}{n} \cdot pH = E_0'$, atunci și pentru aceste sisteme redox se obține:

$$E = E_0' + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}.$$

Din formula: $E_0' = E_0 - \frac{0{,}058 \cdot q}{n} \cdot pH$, se vede că potențialul normal redox pentru aceste sisteme depinde mult de pH, în sensul că scade o dată cu scăderea acidității soluției. (v. p. 209).

Pentru sistemele redox practic ireversibile la care numai forma redusă participă la reacție cu viteză măsurabilă, de exemplu sistemul SO_3^{2-}/SO_4^{2-}, expresia potențialului va fi de forma:

$$E = E_0 - \frac{0{,}058}{n} \lg [\text{reducător}],$$

iar în cazul concret:

$$E = E_0 - \frac{0{,}058}{2} \lg [SO_3^{2-}].$$

Valoarea potențialului redox se determină în raport cu un electrod etalon, care este electrodul normal de hidrogen. Potențialul electrodului normal de hidrogen este potențialul unui electrod de platină platinată, saturat cu hidrogen la presiunea de 1 at și cufundat într-o soluție normală de H^+ (de HCl). În mod convențional, potențialul acestui electrod se ia egal cu zero și față de el se calculează valoarea potențialului tuturor celorlalte sisteme. Dacă un sistem redox are potențialul mai mare decît cel al electrodului normal de hidrogen, valoarea sa va fi pozitivă ; invers, valoarea potențialului va fi negativă.

c. Potențial normal redox

Pentru cazul cînd în soluție [oxidant] = [reducător], din expresia potențialului reiese că $E = E_0$. E_0 se numește potențial normal redox al sistemului considerat și este egal cu potențialul electrodului indicator cufundat în soluția în care concentrația formei oxidate este egală cu aceea a formei reduse.

Pentru sistemele redox ireversibile în care forma oxidată acționează, E_0, deci potențialul normal, va fi potențialul electrodului inert cufundat în soluția în care [oxidant] = 1.

Pentru sistemele redox ireversibile în care forma redusă acționează, E_0, deci potențialul normal, va fi potențialul electrodului inert cufundat în soluția în care [reducător] = 1.

În expresia potențialului, [oxidant] și [reducător] înseamnă concentrația oxidantului, respectiv a reducătorului.

Se știe însă din teoria electroliților că poziția echilibrului pentru reacțiile care se petrec în soluții nu este hotărîtă de către concentrațiile participanților, ci de către activitățile acestora, de către concentrațiile active.

În concluzie, pentru a putea calcula valoarea potențialelor unui sistem va trebui să se ia în considerare activitățile oxidantului și reducătorului, deci :

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{f_{ox}\,[\text{oxidant}]}{f_{red}\,[\text{reducător}]},$$

în care f_{ox} și f_{red} sînt coeficienții de activitate ai oxidantului și reducătorului în soluția respectivă.

Luînd în considerare activitățile și nu concentrațiile, definiția potențialului normal este modificată față de aceea de mai sus, și anume se definește potențialul normal al unui sistem, ca fiind potențialul electrodului inert, cufundat într-o soluție a sistemului redox considerat, la o tărie ionică nulă și în care există de la început [oxidant] = [reducător].

În soluția cu tăria ionică nulă, deci în care :

$$J = 0 = \frac{1}{2} \Sigma c z^2,$$

$c = 0$ şi deci $f = 1$, deoarece :

$$-\lg f_i = Az_i^2\sqrt{J} = 0,$$

astfel încît $f = 1$.

S-au efectuat puţine determinări de potenţiale normale, E_0, care să corespundă definiţiei riguroase de mai sus, şi de aceea în tabele sînt date aşa-numitele potenţiale normale aparente ale diferitelor sisteme.

d. Potenţial normal aparent

Într-o soluţie care conţine sarea MeX_m şi MeX_p, în care $m > p$, astfel încît $m - p = n$, expresia potenţialului redox va fi următoarea :

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n}\lg\frac{a_{Me^{m+}}}{a_{Me^{p+}}}.$$

Notînd cu $C_{Me^{m+}}$ şi $C_{Me^{p+}}$, concentraţiile moleculare ale celor două săruri în soluţie, atunci este evident că pentru concentraţiilor ionice se obţine :

$$[Me^{m+}] = \alpha \cdot C_{Me^{m+}} \text{ şi } [Me^{p+}] = \beta \cdot C_{Me^{p+}},$$

în care α şi β sînt gradele de disociaţie ale celor două săruri.

Mai departe se poate scrie că :

$$a_{Me^{m+}} = f_{Me^{m+}}[Me^{m+}]$$

şi

$$a_{Me^{p+}} = f_{Me^{p+}}[Me^{p+}].$$

Înlocuind în expresia potenţialului se obţine :

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n}\lg\frac{\alpha \cdot C_{Me^{m+}} \cdot f_{Me^{m+}}}{\beta \cdot C_{Me^{p+}} \cdot f_{Me^{p+}}},$$

sau

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n}\lg\frac{\alpha \cdot f_{Me^{m+}}}{\beta \cdot f_{Me^{p+}}} + \frac{0{,}058}{n}\lg\frac{C_{Me^{m+}}}{C_{Me^{p+}}}.$$

Notînd :

$$E_0' = E_0 + \frac{0{,}058}{n}\lg\frac{\alpha \cdot f_{Me^{m+}}}{\beta \cdot f_{Me^{p+}}}$$

şi înlocuind, se obţine :

$$E = E_0' + \frac{0{,}058}{n}\lg\frac{C_{Me^{m+}}}{C_{Me^{p+}}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru $C_{Me^{m+}} = C_{Me^{p+}}$, $E = E_0' =$ potențialul normal aparent al sistemului $Me^{m+} + ne^- \rightleftharpoons Me^{p+}$. Se definește deci potențialul normal aparent ca fiind potențialul electrodului indicator, cufundat în soluția în care concentrația moleculară a formei oxidate este egală cu aceea a formei reduse. Valoarea potențialului normal aparent este în funcție de condițiile de lucru, ca: gradul de aciditate al soluției (pH-ul), prezența altor electroliți etc., precum și în funcție de concentrațiile efective, deoarece în toate aceste cazuri se modifică și gradul de disociație (dacă electrolitul nu este total disociat), precum și tăria ionică, respectiv coeficientul de activitate, pentru forma oxidată și forma redusă.

De exemplu, pentru sistemul:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O,$$

$E_0' = 1{,}27$ V, în soluție 10^{-1} n de HNO_3 și pentru o concentrație a bicromatului de 10^{-1} n; $E_0' = 1{,}07$ V, în soluție $1n$ H_2SO_4 și $E_0' = 1{,}10$ V în soluție $6m$ H_2SO_4; $E_0' = 0{,}99$ V în soluție $1m$ HCl și $E_0' = 1{,}15$ V în soluție 4 m HCl.

Pentru sistemul $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{+2}$, $E_0' = 0{,}15$ V, în soluție $1n$ HCl; $E_0' = 0{,}07$ V, în soluție 10^{-1} n HCl; $E_0' = 0{,}40$ V, în soluție $9n$ H_2SO_4.

Cunoașterea valorii potențialului normal aparent în condițiile de lucru este foarte importantă, deoarece este evident că puterea de oxidare sau de reducere trebuie luată nu față de unele condiții teoretice, ci față de condițiile experimentale în care se lucrează.

Potențialul normal pentru tăria ionică nulă a soluției este determinat numai pentru foarte puține sisteme redox și de aceea în viitor se va nota potențialul normal aparent al diferitelor sisteme nu cu E_0', ci cu E_0, specificîndu-se acolo unde este posibil și condițiile de aciditate sau de concentrație.

e. Soluții tampon redox

O soluție tampon redox este aceea care poate reacționa atît cu oxidanții cît și cu reducătorii și se opune la variațiile mari ale potențialului, o dată cu adaosul acestora.

O asemenea soluție trebuie să conțină atît un reducător care să furnizeze electroni oxidantului care se adaugă, cît și un oxidant care să poată primi electroni de la reducătorul ce se adaugă. Toate soluțiile sistemelor redox reversibile sînt soluții tampon redox. Astfel, soluția care conține ioni de Fe^{2+} și Fe^{3+}, sau Sn^{2+} și Sn^{4+}, sau Cu^+ și Cu^{2+} etc., sînt soluții tampon redox, deoarece pot reacționa atît cu oxidanții cît și cu reducătorii.

Se presupune o soluție de sare ferică și sare feroasă, de concentrații egale, de exemplu 10^{-1} m. Potențialul acestei soluții va fi:

$$E = E_0' + 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}78 \text{ V},$$

Scanned with OKEN Scanner

deoarece $E_0' = 0{,}78$ V (în H_2SO_4 n). Dacă în această soluţie se adaugă o soluţie 10^{-1} n de $KMnO_4$, astfel încît concentraţia sării feroase să scadă cu 10%, atunci $[Fe^{2+}] = 8{,}18 \cdot 10^{-2}$ şi $[Fe^{3+}] = 10^{-1}$ şi deci

$$E = 0{,}78 + 0{,}058 \lg \frac{10^{-1}}{8{,}18 \cdot 10^{-2}} = 0{,}785 \text{ V}.$$

Dacă se adaugă un reducător, de exemplu o soluţie 10^{-1} n de $SnCl_2$, astfel încît concentraţia sării ferice să scadă cu 10%, atunci $[Fe^{2+}] = 10^{-1}$ şi $[Fe^{3+}] = 8{,}18 \cdot 10^{-2}$ şi

$$E = 0{,}78 + 0{,}058 \lg \frac{8{,}18 \cdot 10^{-2}}{10^{-1}} 0{,}775 \text{ V}.$$

Prin urmare, pentru o variaţie a concentraţiilor celor două forme oxidată şi redusă de 20%, potenţialul a variat numai cu 0,01 V.

Puterea tamponului redox este maximă pentru concentraţii egale ale celor două forme, ceea ce se poate demonstra uşor.

f. Amfoliţi redox

Se spune despre o substanţă că este amfolit redox, atunci cînd poate atît să primească cît şi să cedeze electroni, adică atunci cînd poate funcţiona atît ca oxidant cît şi ca reducător.

Comportarea unui amfolit redox se poate reprezenta prin următoarea reacţie generală :

$$A^{(m+p)+} + pe^- \rightleftharpoons A^{m+} \rightleftharpoons A^{(m-n)+} - ne^-.$$

Un amfolit redox poate funcţiona, după condiţiile în care se găseşte, în modul caracteristic a două sisteme redox, fiecare cu un anumit potenţial normal. Se dau ca exemplu cîteva sisteme redox corespunzător unor amfoliţi :

$$V^{+4} - e^- \rightleftharpoons V^{5+},$$

respectiv :

$$VO^{2+} - e^- + H_2O \rightleftharpoons VO_2^+ + 2H^+ ; \quad E_0' = 1{,}30 \text{ V},$$

în soluţie $8n$ de H_2SO_4, sau :

$$V^{4+} + e^- \rightleftharpoons V^{3+},$$

respectiv :

$$VO^{2+} + e^- + 2H^+ \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O ; \quad E_0' = 0{,}36 \text{ V}$$

în soluţie n de H_2SO_4.

Unii amfoliți pot reacționa reversibil ca reducători și ireversibil ca oxidanți, ca de exemplu sărurile tuturor metalelor care pot avea și o treaptă superioară de oxidare.

Astfel :

$$Me^{+(mn)+} + ne^- \rightleftharpoons Me^{m+} \rightarrow Me - me^-$$

$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$; $E_0' = -0{,}44$ V în mediu acid și

$Fe^{2+} - e^- \rightleftharpoons Fe^{3+}$; $E_0' = 0{,}70$ V în soluție de $HClO_4$.

Comportarea amfoliților care nu ajung pînă la forma elementară a elementului constituie o problemă importantă din punct de vedere analitic, deoarece dozarea unor elemente se bazează tocmai pe această comportare a lor.

g. Stabilitatea sistemelor redox în apă

Din expresia potențialului redox a unui sistem :

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reducător}]},$$

rezultă că pentru cazul unui oxidant pur, deci pentru [reducător] = 0, $E = +\infty$, deoarece :

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[\text{oxidant}]}{0} = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \infty = +\infty.$$

Pentru o soluție de reducător pur, deci pentru [oxidant] = 0, $E = -\infty$, deoarece :

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{0}{[\text{reducător}]} = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{1}{\frac{[\text{reducător}]}{0}} =$$

$$= E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{1}{\infty} = E_0 - \lg \infty = -\infty.$$

Sînt în mod evident cazuri imposibile în realitate, deoarece în soluții, cînd potențialul crește sau scade sub o anumită valoare, ia naștere o reacție redox între sistemul respectiv și apă, de forma :

$$A^{m+} + nH_2O = A^{(m-2n)+} + \frac{n}{2} O_2 + 2nH^+,$$

respectiv :

$$B^{p+} + nH_2O = B^{(p+n)+} + nOH^- + \frac{n}{2} H_2.$$

În primul caz, apa funcţionează ca reducător conform reacţiei :

$$2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+,$$

sau

$$4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O,$$

sau

$$2O^{2-} - 4e^- = O_2.$$

În cel de-al doilea caz apa funcţionează ca oxidant, conform reacţiei :

$$2H^+ + 2e^- = H_2,$$

sau

$$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-.$$

Într-o soluţie în care ar fi numai sare ferică, deci în care ar fi $[Fe^{2+}] = 0$, şi în care ar urma ca $E = +\infty$, apa va reduce ionul Fe^{+3} după reacţia :

$$4FeCl_3 + 2H_2O = 4FeCl_2 + 4HCl + O_2$$

şi astfel apare ionul Fe^{2+} pînă la o asemenea concentraţie, la care puterea oxidantă a sistemului ajunge să egaleze puterea de reducere a apei.

Într-o soluţie în care ar fi numai sare feroasă, potenţialul ar urma să aibă valoarea $-\infty$, şi de aceea apa intervine cu proprietăţile sale oxidante pînă cînd, din cauza apariţiei şi creşterii concentraţiei ionului Fe^{3+}, potenţialul redox al sistemului $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ va egala potenţialul redox al apei. Într-o asemenea soluţie ar avea loc următoarea reacţie :

$$2FeCl_2 + 2H_2O = 2FeOHCl_2 + H_2.$$

Este deci cu neputinţă să existe în apă soluţii de oxidanţi puri sau de reducători puri, chiar în soluţii foarte diluate.

Se ştie că oxidanţii foarte puternici descompun apa cu degajare de oxigen, de exemplu fluorul, după reacţia :

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2.$$

De asemenea, reducătorii foarte puternici descompun apa cu degajare de hidrogen, de exemplu metalele alcaline :

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

sau un alt exemplu, în care cele expuse mai sus în legătură cu echilibrarea potenţialelor sistemului respectiv şi al apei se vede cît se poate de clar :

$$2Cr^{2+} + 2H_2O = 2CrOH^{2+} + H_2.$$

Scanned with OKEN Scanner

În soluții acide apoase, sărurile cromoase reduc apa, cu degajare de hidrogen, pînă cînd concentrația în sare de Cr^{3+} este suficientă, astfel încît potențialul de reducere :

$$E = E_0 + 0{,}058 \lg \frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{2+}]}$$

va ajunge să egaleze potențialul de oxidare al apei.

Din motivele arătate, nu există soluții apoase de reducători puri, dacă proprietățile chimice permit existența și a formei oxidate cu care să se pună în echilibru cu viteză măsurabilă, deci nu există soluții apoase pure de sare de Fe^{2+}, de sare de Co^{2+}, de sare de Ni^{2+} etc.

De asemenea, nu există soluții apoase de oxidanți puri, dacă proprietățile chimice permit existența formei reduse cu care să se pună în echilibru cu viteză măsurabilă, deci nu există soluții apoase pure de sare Fe^{3+}, Co^{3+}, MnO_4^- etc. De aceea pe drept cuvînt, în soluțiile ionice se poate vorbi de sisteme redox, întrucît există ambele forme, adică atît forma redusă, cît și aceea oxidată.

h. Echivalentul-gram în reacțiile redox

În reacțiile redox echivalentul-gram se definește ca fiind cantitatea de substanță care primește sau pierde un electron-gram, adică $5{,}49 \cdot 10^{-4}$ g electroni.

Se consideră o reacție redox, de exemplu :

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Așadar o moleculă-gram de $KMnO_4$, adică $6{,}023 \cdot 10^{23}$ molecule vor reacționa cu $5 \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23}$ electroni. Deci, dacă o moleculă-gram de $KMnO_4$ reacționează cu $5 \cdot 5{,}49 \cdot 10^{-4} = 5$ electroni-gram, cu un electron-gram va reacționa a cincea parte, deci $\frac{KMnO_4}{5} = \frac{158{,}03}{5} = 31{,}606$ g.

Pentru reacția : $Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$, echivalentul bicromatului va fi :

$$\frac{K_2Cr_2O_7}{6} = \frac{294{,}21}{6} = 49{,}035 \text{ g.}$$

Pentru reacția $2Mn^{7+} + 3Mn^{2+} \rightleftharpoons 5Mn^{4+}$, care reprezintă două sisteme : $Mn^{7+} + 3e^- \rightleftharpoons Mn^{4+}$ și $Mn^{2+} - 2e^- \rightleftharpoons Mn^{4+}$, echivalentul-gram al permanganatului va fi :

$$\frac{KMnO_4}{3} = \frac{158{,}03}{3} = 52{,}6767 \text{ g,}$$

ar al sării manganoase va fi :

$$\frac{Mn^{2+}}{2} = \frac{54,93}{2} = 27,465 \text{ g.}$$

i. Modificarea potenţialului redox

Puterea oxidantă sau reducătoare a unui sistem depinde de doi factori, şi anume de :

— potenţialul normal, care este o caracteristică chimică a fiecărui sistem, şi

— raportul concentraţiilor celor două forme, oxidată şi redusă, ale sistemului considerat.

Din expresia potenţialului :

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reducător}]},$$

se vede că pentru a evalua puterea oxidantă sau reducătoare a unui sistem, trebuie să se ia în considerare atît potenţialul normal cît şi raportul concentraţiilor celor două forme.

În general factorii care pot aduce o modificare a potenţialului redox sînt următorii : *a*) precipitarea ; *b*) formarea de complecşi ; *c*) variaţia *p*H-ului.

1. Precipitarea. Poate modifica potenţialul, deoarece o dată cu precipitarea unuia dintre participanţi la reacţia redox, concentraţia sa scade implicit. Dacă precipită forma oxidată, valoarea potenţialului va scădea, deoarece scade şi [oxidant], iar dacă precipită forma redusă, potenţialul creşte deoarece [reducător] scade.

Aşa, de exemplu, se explică de ce în mediu slab alcalin, ionul Mn^{2+}, sub formă de $Mn(OH)_2$ solubil, trece în acid manganos greu solubil în cantităţi care depind numai de cantitatea de oxigen ca oxidant. Are loc următoarea reacţie :

$$2Mn(OH)_2 + O_2 = 2H_2MnO_3.$$

Deoarece acidul manganos este greu solubil în aceste condiţii de alcalinitate (*p*H-ul neutru sau alcalin), concentraţia în H_2MnO_3 solubil nu poate trece peste o anumită limită, astfel încît potenţialul de oxidare al sistemului :

$$Mn^{2+} - 2e^- + 3H_2O \rightleftharpoons H_2MnO_3 + 4H^+$$

este mereu sub valoarea potenţialului de oxidare al apei.

Din acelaşi motiv, sărurile feroase sînt mai stabile faţă de oxigen în soluţie puternic acidă, decît în soluţie slab acidă.

Scanned with OKEN Scanner

În soluția slab acidă a unei sări feroase, pH $\approx 4{,}0$, are loc reacția:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4FeOH^{2+}$$

și cum la acest pH sarea ferică va precipita din cauza hidrolizei după reacția:

$$FeOH^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 2H^+,$$

rezultă că în soluție, concentrația ionului Fe^{3+} nu poate crește pînă la valoarea la care potențialul de oxidare al sistemului:

$$Fe^{3+}/Fe^{2+},\ E = E_0 + 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

egalează pe acela al oxigenului și, în consecință, în aceste condiții de aciditate, pH slab acid, neutru sau alcalin, sărurile feroase se oxidează ușor la săruri ferice.

Deoarece în urma reacției de hidroliză rezultă ioni H^+, oxidarea va avea loc pînă cînd, din cauza reacției:

$$2Fe(OH)_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 6H_2O,$$

concentrația în ioni Fe^{3+} va fi suficient de mare pentru ca puterea de oxidare a sistemului $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ să o egaleze pe aceea a oxigenului.

Pentru a releva și mai mult importanța precipitării în reacțiile redox, respectiv pentru poziția echilibrului în aceste reacții, se pleacă de la reacția de oxidare a iodurilor de către ionul cupric, după următoarea reacție:

$$2Cu^{2+} + 4J^- \rightleftharpoons 2CuJ + J_2.$$

Cele două sisteme participante la reacție sînt:

$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^-$, pentru care $E_0 = 0{,}17$ V, și sistemul:

$3J^- - 2e^- \rightleftharpoons J_3^-$, pentru care $E_0 = 0{,}54$ V.

Reacția de mai sus se folosește pentru dozarea sărurilor cuprice și se adaugă un mare exces de iodură alcalină.

Din acest motiv, echilibrul reacției se poate deplasa spre dreapta pînă la formarea unei cantități de sare cuproasă, astfel încît să se realizeze produsului de solubilitate al iodurii cuproase, care va precipita, și astfel concentrația în Cu^+ nu va putea depăși o anumită limită, care hotărăște ca potențialul sistemului $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ să fie mai mare decît al sistemului $3J^- - 2e^- \rightleftharpoons J_3^-$. Într-adevăr, dacă pentru CuJ, $S = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$, $[Cu^+] = 1{,}05 \cdot 10^{-6}$ și pentru $[Cu^{2+}]$ inițial $= 10^{-1}$, $E = 0{,}17 + 0{,}058 \lg \frac{10^{-1}}{10^{-6}} = 0{,}46$ V.

În realitate, concentrația în ioni Cu^+ este cu mult mai mică, din cauza iodurii de potasiu. Dacă pentru iodura de potasiu se consideră o concentrație de 2 mol la litru, rezultă că:

$$S = [Cu^+]\,[J^-] \text{ și } [Cu^+] = \frac{S}{[J^-]} = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{2} = 5{,}5 \cdot 10^{-13},$$

de unde la început, cînd $[Cu^{2+}]$ nu a scăzut decît puțin,

$$E = 0{,}17 + 0{,}058 \lg \frac{10^{-1}}{5{,}5 \cdot 10^{-13}} = 0{,}82 \text{ V}$$

(la începutul titrării).

Pentru o concentrație în Cu^{2+} de 10^{-5}, rămasă neredusă de către J^-, ceea ce corespunde unei erori de 0,01% raportată la cantitatea inițială de sare cuprică ($[Cu^{2+}] = 10^{-1}$ la început):

$$E = 0{,}17 + 0{,}058 \lg \frac{10^{-5}}{5{,}5 \cdot 10^{-13}} = 0{,}59 \text{ V},$$

după ce reacția a avut loc.

Dacă la începutul titrării $[J^-] = 2$, iar $[J_3^-] = 10^{-5}$, se obține

$$E = 0{,}54 + 0{,}029 \lg \frac{10^{-5}}{2^2} = 0{,}38 \text{ V}$$

și deci reacția poate începe. O dată cu creșterea concentrației în J_2, respectiv în J_3^-, va crește și potențialul sistemului $3J^- - 2e^- \rightleftharpoons J_3^-$ și dacă la sfîrșitul reacției se consideră $[J^-] = 2$, și $[J_3^-] = 10^{-1}$, atunci:

$$E = 0{,}54 + 0{,}029 \lg \frac{10^{-1}}{2^2} = 0{,}49 \text{ V}.$$

Așadar, reducerea ionului Cu^{2+} de către ionul J^- are loc practic cantitativ, deși potențialul normal al sistemului $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ este cu mult mai mic decît al sistemului $3J^- - 2e^- \rightleftharpoons J_3^-$. Cauza constă în creșterea potențialului primului sistem, datorită concentrației extrem de scăzute a ionului Cu^+, angajat într-un precipitat.

2. Formarea de complecși. Potențialul aparent al unui sistem depinde în ultimă analiză de concentrația ionilor din soluția în care se găsește și, de aceea, reacțiile cu formare de complecși modifică mult potențialul redox.

O dată cu formarea unei combinații complexe, concentrația ionului respectiv scade în măsură mai mare sau mai mică, după gradul de stabilitate al ionului complex format și de aceea influența diferitelor substanțe, cu care ionul dă complecși, asupra potențialului redox este diferită. Se dau cîteva exemple: în soluție de H_2SO_4, de concentrație 10^{-1} n pentru sistemul $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$, $E_0 = 0{,}71$ V. Dacă în această soluție se adaugă următoarele substanțe în cantitățile arătate în dreptul fiecăreia, E_0 va avea valorile din tabela 53.

Tabela 53

Valorile potențialului normal aparent al sistemului $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ în funcție de substanțele cu care se formează complecși

Substanța adăugată	–	H_3PO_4	$(COOH)_2$	HF	$H_4P_2O_7$
Concentrația, în mol/l	–	2,8	0,6	0,26	1,10
Fe^{3+}	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}	10^{-7}
E_0' în V	+0,78	+0,52	+0,46	+0,422	+0,416

Pentru sistemul $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$, valorile potențialului normal aparent sînt cele din tabea 54, în funcție de substanța cu care formează complecși ionii Ti^{4+} și Ti^{3+}.

Tabela 54

Valorile potențialului normal aparent al sistemului $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$ în funcție de substanțele cu care formează complecși

Substanța adăugată	Se transformă în complex Ti^{4+}				Se transformă în complex Ti^{3+}	
	–	HF	NH_4F	NH_4F	CH_3-COOH	HCOOH
Concentrația, în mol/l	–	2	2	2	2	2
Soluția în care se găsește sistemul	H_2SO_4 *n*	H_2SO_4 *n*	H_2SO_4 *n*	HCl *n*	H_2SO_4 *n*	H_2SO_4 *n*
E_0' în V	+0,10	−0,04	−0,36	−0,50	+0,27	+0,23

Din datele cuprinse în tabelele 53 și 54 se vede marea influență ce o au reacțiile cu formare de complecși asupra potențialului redox. Ca o regulă generală, se poate spune că dacă forma oxidată se transformă în complex, potențialul va scădea cu atît mai mult, cu cît complexul care se formează este mai stabil (scade concentrația formei oxidate, respectiv scade raportul $\frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reducător}]}$), iar dacă forma redusă se transformă în complex, potențialul va crește cu atît mai mult, cu cît complexul format este mai stabil (scade concentrația formei reduse, respectiv crește raportul $\frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reducător}]}$).

Dacă prin adăugarea unei substanțe, se poate transforma în complex atît forma oxidată cît și aceea redusă, gradul de modificare al potențialului

Scanned with OKEN Scanner

va fi în funcţie de stabilitatea celor două combinaţii complexe. Astfel pentru sistemul $Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$, $E_0 = 1{,}84$ V şi deci:

$$E = 1{,}84 + 0{,}058 \lg \frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]}.$$

Dacă în soluţia unei sări cobaltoase, care conţine şi ioni Co^{3+} se adaugă KCN, se formează ambii complecşi, deci atît $[Co(CN)_6]^{3-}$ cît şi $[Co(CN)_6]^{4-}$, însă cu stabilităţi diferite. Aplicînd legea acţiunii maselor pentru reacţiile de disociere ale acestor doi complecşi, se obţine:

$$[Co(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6CN^- \text{ şi } K_1 = \frac{[Co^{3+}]\,[CN^-]^6}{[[Co(CN)_6]^{3-}]},$$

respectiv:

$$[Co(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Co^{2+} + 6CN^- \text{ şi } K_2 = \frac{[Co^{2+}]\,[CN^-]^6}{[[Co(CN)_6]^{4-}]}.$$

Din expresia pentru K_1:

$$[Co^{3+}] = \frac{K_1[[Co(CN)_6]^{3-}]}{[CN^-]^6}$$

şi din expresia pentru K_2:

$$[Co^{2+}] = \frac{K_2[[Co(CN)_6]^{4-}]}{[CN^-]^6}.$$

În aceste condiţii, deci după adaosul de KCN, expresia potenţialului va fi următoarea:

$$E = 1{,}84 + 0{,}058 \lg \frac{K_1[[Co(CN)_6]^{3-}]}{K_2[[Co(CN)_6]^{4-}]} = 1{,}84 + 0{,}058 \lg \frac{K_1}{K_2} +$$

$$+ 0{,}058 \lg \frac{[[Co(CN)_6]^{3-}]}{[[Co(CN)_6]^{4-}]}.$$

Prin urmare, pentru noul sistem redox $[Co(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{4-}$, potenţialul normal E_0 va fi:

$$E_0 = 1{,}84 + 0{,}058 \lg \frac{K_1}{K_2}$$

şi deoarece $\frac{K_1}{K_2} = 1{,}23 \cdot 10^{-45}$:

$$E_0 = 1{,}84 + 0{,}058 \cdot (-4{,}91) = 1{,}84 - 2{,}60 = -0{,}76 \text{ V (pentru } 20°).$$

Aşadar, pentru sistemul $[Co(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{4-}$, $E_0 = -0{,}76$ V şi deci este un sistem puternic reducător. Într-adevăr, dacă unei soluţii

Scanned with OKEN Scanner

de sare Co^{2+}, i se adaugă albastru-metilen, acesta nu va fi redus, deci nu se va decolora; de asemenea, nici o soluție de CN^- nu reduce (decolorează) albastrul-metilen.

Adăugînd însă soluțiilor de Co^{2+}, care conțin și albastru-metilen, 2—3 picături dintr-o soluție de CN^-, soluția se va decolora din cauza apariției noului sistem redox:

$$[Co(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{4-}$$

cu o putere reducătoare foarte mare, așa după cum s-a arătat prin calcul mai înaintî, și cum de altfel verifică experiența.

În general deci, însușirile redox ale diferitelor sisteme se pot modifica profund prin transformarea în complex a unuia sau a ambilor ioni participanți la reacția redox. Nu este de mirare deci faptul că sistemul redox cel mai important al animalelor și anume sistemul transportor de oxigen este format dintr-un ion metalic (fier, cupru, vanadiu etc.) fixat într-o legătură complexă. În clorofilă, magneziul formează de asemenea o combinație complexă.

În analiza chimică, modificarea potențialului redox, prin transformarea în complex a ionilor participanți la diferite reacții redox, constituie o problemă importantă, așa după cum poate reieși clar din cele expuse înainte.

3. Influența *p*H-ului. Variația *p*H-ului, respectiv a concentrației ionilor de hidrogen poate aduce modificarea potențialului din mai multe motive.

1) Formarea multor precipitate ale ionilor, care pot participa la reacții redox, este influențată de *p*H. S-a arătat mai înainte cum precipitarea ionului Fe^{3+} ca $Fe(OH)_3$ are loc numai pentru un anumit *p*H (de la *p*H $>$ $>2{,}2$).

Într-adevăr, pentru sistemul $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$, $E_0 = 0{,}71$ V în H_2SO_4 de concentrație 10^{-1} *n*, deci la *p*H ≈ 1; $E_0 = 0{,}38$ V la *p*H $= 4$, iar la *p*H $= 14$, $E_0 = -0{,}70$ V. În concluzie, ionul Fe^{2+} este un reducător extrem de puternic în mediu puternic alcalin și de aceea poate reduce nitrații pînă la amoniac, după reacția:

$$NO_3^- + 8Fe(OH)_2 + 6H_2O \rightleftharpoons NH_3 + 8Fe(OH)_3 + OH^-.$$

Pentru sistemul $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$, $E_0 = 0{,}15$ V în soluție 1*n* de HCl, deci la *p*H ≈ 0; $E_0 = -0{,}40$ V la *p*H $= 5$, iar la *p*H $= 12$, $E_0 = -0{,}80$ V. În acest caz, în mediu puternic alcalin (*p*H > 11) se formează complecșii $[Sn(OH)_4]^{2-}$ respectiv $[Sn(OH)_6]^{2-}$ și deci se creează un nou sistem redox $[Sn(OH)_6]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons [Sn(OH)_4]^{2-} + 2OH^-$, însă pînă la *p*H $= 11$, numai formarea de precipitate ($Sn(OH)_2$ respectiv $Sn(OH)_4$) reprezintă fenomenul care duce la modificarea potențialului.

2) Formarea multor combinații complexe pe seama ionilor unui sistem redox este influențată de *p*H. Este cazul mai ales pentru acele combinații complexe în care grupările coordinate au un puternic caracter bazic, adică

Scanned with OKEN Scanner

acelea care sînt anioni ai unor acizi puţin disociaţi. Toţi complecşii în care grupările coordinate de către atomul central sînt CN^-, F^-, NO_2^-, NH_3 etc., au o stabilitate cu atît mai redusă, cu cît concentraţia în ioni de hidrogen este mai mare şi invers. Dacă într-un asemenea complex ionul B^{m+} coordinează n grupări bazice A^{p-} formînd complexul $[BA_n]^{(np-m)-}$, care în soluţie apoasă se disociază reversibil :

$$[BA_n]^{(np-m)-} \rightleftharpoons B^{m+} + nA^{p-},$$

în prezenţa ionilor de hidrogen va avea loc şi reacţia reversibilă :

$$nA^{p-} + pnH^+ \rightleftharpoons nH_pA.$$

Echilibrul în această din urmă reacţie va fi deplasat cu atît mai mult spre dreapta, respectiv concentraţia bazei A^{p-} se va micşora cu atît mai mult, cu cît concentraţia în ioni de hidrogen va fi mai mare şi deci cu atît complexul $[BA_n]^{(np-m)-}$ va fi mai descompus şi concentraţia cationului B^{m+} va fi mai mare. Există, în general, o concentraţie limită în ioni de hidrogen, peste care desfacerea acestor complecşi are loc.

Astfel, de exemplu, pentru sistemul :

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}, \quad E_0 = 0{,}41 \text{ V},$$

pentru pH $= 4 - 14$, $E_0 = 0{,}56$ V, în soluţie 10^{-1} n, de HCl ; $E_0 = 0{,}71$ V în soluţie n de HCl.

3) Gradul de disociaţie al multor componenţi ai sistemelor redox poate fi modificat mult o dată cu variaţia pH-ului. Este cazul mai ales pentru acei componenţi care sînt acizi sau baze parţial disociate. Astfel, în cazul sistemului $S^{2-} - 2e^- = S$, pentru care $E_0 = 0{,}14$ V la pH $= 0$, $E_0 = 0{,}08$ V la pH $= 5$; $E_0 = -0{,}30$ V la pH $= 10$. O dată cu creşterea pH-ului, echilibrul în reacţia de disociere a hidrogenului sulfurat se deplasează spre dreapta, deci are loc o creştere a concentraţiei ionilor S^{2-} şi deci potenţialul scade ($H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$ şi $HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$), deoarece $E = E_0 - 0{,}029 \lg [S^{2-}]$.

4) Pentru sistemele redox în care forma oxidată are oxigen în moleculă, pentru trecerea la forma redusă mai săracă în oxigen sau chiar fără oxigen, consumul de electroni va putea avea loc numai o dată cu eliminarea oxigenului de către ionii H^+ sub forma de molecule de apă. Este cazul reacţiilor redox la care participă şi ionii de hidrogen şi deci pentru aceste sisteme potenţialul redox va fi influenţat de către pH.

Pentru sistemul :

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O,$$

potenţialul va trebui să scadă o dată cu creşterea pH-ului. Într-adevăr, $E_0 = 1{,}07$ V în soluţie n de H_2SO_4 deci la pH ≈ 0, $E_0 = 0{,}64$ V la pH $= 6$

corespunzător sistemului $CrO_4^{2-} + 3e^- + 4H^+ \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + OH^-$ și $E_0 = 0{,}30$ V la $pH = 10$, corespunzător sistemului $CrO_4^{2-} + 3e^- + 4H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$.

Însă în acest caz, deoarece o dată cu scăderea concentrației în ioni de hidrogen, ar urma și un consum mai redus de electroni, care ar duce la forme intermediare de reducere a cromului hexavalent, ceea ce este cu neputință, Cr^{6+} va trece totdeauna la Cr^{3+}, însă viteza reacției de reducere va fi extrem de redusă și numai în prezența unor reducători puternici sau a unor catalizatori (Fe^{2+}, AsO_2^-) reacția poate fi utilizabilă.

Din cele expuse mai înainte reiese clar că modificarea potențialului redox al unui sistem este o problemă destul de complexă, și de aceea în decursul analizei trebuie să se țină seamă de toți acei factori care pot modifica acest potențial.

j. Viteza reacțiilor redox

Problema vitezei reacțiilor redox este importantă, deoarece în anumite condiții această viteză este atît de redusă încît de fapt, sistemele sînt ireversibile. De exemplu, viteza reacției de oxidare a ionilor Mn^{2+} și Cr^{3+} de către $S_2O_8^{2-}$, sau a ionului Fe^{2+} de către ClO_3^-, este practic nulă și din acest motiv în primul caz nu se poate utiliza un oxidant puternic, iar în cel de-al doilea caz nu se pot doza cloratii printr-o metodă redox. În cazul cloratului, deoarece formează în general săruri solubile, numai comportarea sa ca un oxidant poate constitui o metodă de dozare.

Se poate spune deci că sistemele redox care acționează cu viteză redusă sînt inutilizabile în analiza chimică.

De mare importanță este deci cunoașterea factorilor care pot mări viteza reacțiilor redox.

Viteza unei reacții redox, ca de altfel a oricărei alte reacții, este proporțională cu produsul concentrațiilor participanților la reacție și de aceea, în unele cazuri, aproape de sfîrșitul titrării, viteza este atît de redusă, încît adaosul unui catalizator devine necesar pentru ca titrarea să se desfășoare în condiții de suficientă exactitate.

În general, viteza unei reacții redox poate fi influențată de următorii factori:

— *natura participanților la reacție*;
— *diferența dintre potențialele redox ale celor două sisteme.*

Astfel, pentru sistemul $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$, $E_0 = 1{,}39$ V, în soluție n de HCl. Viteza reacției de la dreapta la stînga este în general redusă. Permanganatul, respectiv sistemul $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$, cu $E_0 = 1{,}50$ V, în aceste condiții de aciditate oxidează lent acidul clorhidric după reacția:

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 2KCl + 8H_2O.$$

Bismutatul de sodiu, respectiv sistemul $BiO_3^- + 2e^- + 6H^+ \rightleftharpoons Bi^{3+} + 3H_2O$, pentru care $E_0 = 1{,}70$ V, în aceste condiţii de aciditate ($pH = 0$), oxidează mult mai repede acidul clorhidric după reacţia :

$$2NaBiO_3 + 12HCl = 2BiCl_3 + 2Cl_2 + 2NaCl + 6H_2O.$$

Sistemul redox cu potenţialul mai mare oxidează cu o viteză mai mare decît acela cu potenţialul mai mic.

Ridicarea temperaturii măreşte viteza reacţiilor redox ca de altfel a tuturor reacţiilor. Sînt unele sisteme care nu acţionează cu o viteză mare decît la temperaturi mai ridicate. Astfel, acidul sulfuric concentrat acţionează uneori ca oxidant numai la cald, de exemplu în reacţia $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.

Acidul percloric acţionează ca oxidant, cu deosebire la temperaturi mai ridicate (200°C).

Creşterea concentraţiei aduce cu sine o creştere a vitezei reacţiilor redox ca de altfel a tuturor reacţiilor. Unele sisteme redox nu acţionează cu o viteză mare decît dacă se găsesc în concentraţii mari. Astfel acidul sulfuric, acidul percloric şi acidul azotic sînt oxidanţi numai în soluţii concentrate.

Comportarea din acest punct de vedere a acidului sulfuric este prea bine cunoscută (dizolvarea Sb etc.).

Gradul de modificare a structurii reactanţilor în cursul reacţiei. În general, reacţiile care se petrec cu un simplu schimb de electroni, fără alte schimbări în constituţia reactanţilor, se petrec cu viteză mare. Astfel sistemele : $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$, $Fe^{+3} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ etc., acţionează cu viteză mare. În sistemele : $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$, $SO_3^{2-} - 2e^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+$ etc., care duc la formarea sau la schimbarea mai profundă a unor ioni sau molecule mai complexe, viteza de reacţie va fi mai redusă. Astfel, oxidarea ionului Mn^{2+} cu $S_2O_8^{2-}$ sau a ionului Fe^{2+} cu ClO_3^-, are loc cu o viteză practic nulă.

Catalizatorii pot micşora timpul de stabilire a echilibrului pentru reacţiile redox posibile, astfel încît o reacţie lentă să fie transformată într-una instantanee.

Catalizatorul pentru o reacţie redox este de asemenea un sistem redox ; potenţialul său trebuie să fie cuprins între potenţialele celor două sisteme participante la reacţie.

Mecanismul catalizei în reacţiile redox se explică prin formarea cu viteză mare a unui compus intermediar care acţionează de asemenea cu viteză mare asupra unuia dintre participanţii la reacţie. Astfel, reacţia dintre JO_3^- şi AsO_3^{3-} este catalizată de către ionul J^-. Schematic, reacţia se poate reprezenta astfel :

$$JO_3^- + 3AsO_3^{3-} \rightarrow J^- + 3AsO_4^{3-} \text{ (cu viteză redusă).}$$

În prezenţă de J^- drept catalizator, reacţia este :

$$JO_3^- + 2J^- \rightarrow 3JO^- \text{ (cu viteză mare).}$$

Scanned with OKEN Scanner

Apoi :

$$JO^- + AsO_3^{3-} \rightarrow AsO_4^{3-} + J^- \text{ (cu viteză mare).}$$

Pentru sistemul $JO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons J^- + 3H_2O$, $E_0 = 1{,}19$ (la $pH = 0$), pentru $AsO_4H_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons AsO_3H_3 + H_2O$, $E_0 = 0{,}57$ V, iar pentru sistemul $HJO + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons J^- + H_2O$, $E_0 = 1{,}00$ V.

În acest caz, după ce tot arsenitul a fost oxidat în arseniat, are loc reacția :

$JO_3^- + 5J^- + 6H^+ \rightarrow 3J_2 + 3H_2O$ (cu viteză mare), astfel încît, cu ajutorul amidonului care se va colora în albastru cu iodul care apare, se poate sesiza sfîrșitul reacției dintre JO_3^- și AsO_3^{3-}. Viteza acestei reacții, deci timpul pînă la apariția coloratiei albastre, este proporțională cu concentrația inițială a iodurii, deci cu a catalizatorului.

Schematic mecanismul catalizei în reacțiile redox se poate reprezenta astfel :

$ox_1 + red_2 \rightarrow red_1 + ox_2$ (cu viteză redusă),

ox_1 + catalizator $\rightarrow$ red_1 + catalizator oxidat (cu viteză mare),

red_2 + catalizator oxidat $\rightarrow$ ox_2 + catalizator redus (cu viteză mare).

Reacția dintre ClO_3^- și Fe^{2+} este catalizată de către OsO_4, iar cea dintre ClO_3^- și J^- este catalizată de către OsO_4, și $RuCl_3$.

k. Modificarea echilibrului în reacțiile redox

Echilibrul în reacțiile redox reversibile poate fi modificat în general prin simpla variație a concentrațiilor substanțelor participante la reacție. Pentru o anumită reacție redox, pentru anumite concentrații ale substanțelor participante și pentru o anumită temperatură, poziția echilibrului va fi hotărîtă numai de valorile potențialelor celor două sisteme redox. Se ia de exemplu reacția :

$$As^{5+} + 2J^- \rightleftharpoons As^{3+} + J_2.$$

Cele două sisteme care participă la reacție sînt :

$$As^{5+} + 2e^- \rightleftharpoons As^{3+} \quad \text{și} \quad 2J^- - 2e^- \rightleftharpoons J_2.$$

Sînt posibile trei cazuri :

— potențialul sistemului $As^{5+} + 2e^- \rightleftharpoons As^{3+}$ să fie egal cu cel al sistemului $2J^+ - 2e^- \rightleftharpoons J_2$ și reacția nu ar avea loc ;

— potențialul primului sistem să fie mai mare decît al celui de-al doilea sistem și deci reacția va avea loc de la stînga la dreapta ;

— potențialul primului sistem să fie mai mic decît al celui de-al doilea sistem și deci reacția va avea loc de la dreapta la stînga.

În cazul concret, dacă unei soluții de acid arsenic sau arseniat i se va adăuga o soluție de iodură, poziția echilibrului va fi determinată de valoarea potențialelor celor două sisteme.

Scanned with OKEN Scanner

Figura 33 reprezintă două curbe care arată dependența dintre potențiale și pH, pentru ambele sisteme.

Echilibrul reacției $As^{5+} + 2J^- \rightleftharpoons As^{3+} + J_2$ va fi cu atît mai mult deplasat spre dreapta, cu cît soluția va avea un pH mai mic, deoarece în aceeași măsură crește diferența dintre potențialele celor două sisteme.

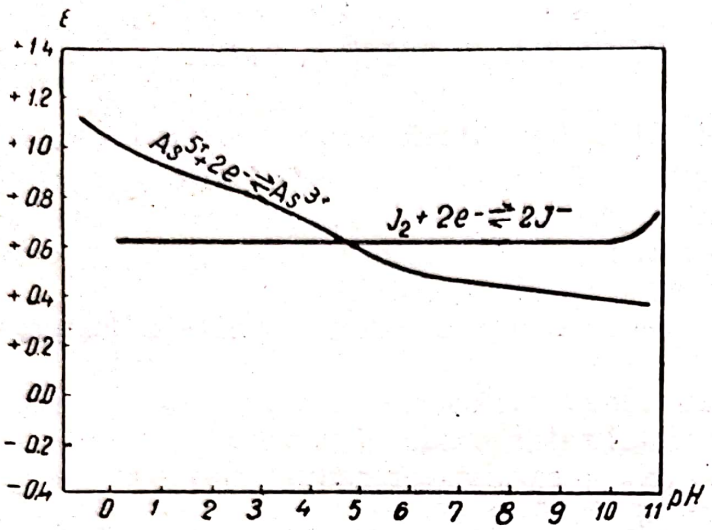


Fig. 33. Curbele care arată dependența dintre potențiale și pH ale ambelor sisteme.

La $p\text{H} \approx 4{,}5$, reacția nu are loc, iar la $p\text{H} > 4{,}5$, iodul va oxida arseniții.

Astfel, în cazul reacțiilor redox există un mijloc în plus de a modifica echilibrul (randamentul) acestor reacții și anume, prin modificarea corespunzătoare a potențialelor celor două sisteme care participă la reacție, acolo unde este posibil.

Evident că pentru o evaluare precisă a condițiilor care trebuie luate în considerare atunci cînd urmează să se stabilească poziția echilibrului unei reacții redox, va trebui așa cum s-a mai spus, ca pe lîngă modificarea potențialului redox printr-unul din mijloacele cunoscute, sau combinînd aceste mijloace, să se țină seamă și de concentrații și de temperatura de lucru.

1. Calculul constantei de echilibru în reacțiile redox

Pentru a calcula constanta de echilibru în reacțiile redox, se consideră cea mai simplă reacție:

$$ox_1 + red_2 \rightleftharpoons red_1 + ox_2,$$

pentru care constanta de echilibru va fi:

$$K = \frac{[red_1] \cdot [ox_2]}{[ox_1] \cdot [red_2]}. \qquad (1)$$

Se consideră că lui ox_1 i s-a adăugat red_2 în cantitate echivalentă, adică în conformitate cu reacția care are loc. În aceste condiții, deci la echivalență, în soluție vor fi două sisteme, și anume:

$ox_1 + ne^- \rightleftharpoons red_1$, pentru care $E = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]}$ și celălalt sistem:

$red_2 \rightleftharpoons ox_2 + ne^-$, pentru care $E = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]}$.

La echilibru, deci la echivalență, potențialele celor două sisteme vor fi egale și deci :

$$E_{0_1} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]} = E_{0_2} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]},$$

de unde

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0,058}{n} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]} - \frac{0,058}{n} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]},$$

care se mai poate scrie și astfel :

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0,058}{n} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[red_1]}{[ox_1]}$$

și mai departe :

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0,058}{n} \lg \frac{[ox_2][red_1]}{[red_2][ox_1]} = \frac{0,058}{n} \lg K,$$

sau

$$\lg K = \frac{n(E_{0_1} - E_{0_2})}{0,058} \text{ și final : } K = 10^{\frac{n(E_{0_1} - E_{0_2})}{0,058}}. \qquad (1')$$

Pentru o reacție redox în general, $m\ ox_1 + p\ red_2 \rightleftharpoons m\ red_1 + p\ ox_2$, constanta de echilibru va fi de forma :

$$K = \frac{[red_1]^m \cdot [ox_2]^p}{[ox_1]^m \cdot [red_2]^p} = \left(\frac{[red_1]}{[ox_1]}\right)^m \left(\frac{[ox_2]}{[red_2]}\right)^p.$$

Cele două sisteme redox care participă la această reacție sînt următoarele :

$$m\ ox_1 + mpe^- \rightleftharpoons m\ red_1,$$

pentru care :

$$E = E_{0_1} + \frac{0,058}{mp} \lg \frac{[ox_1]^m}{[red_1]^m} = E_{0_1} + \frac{0,058}{mp} \lg \left(\frac{[ox_1]}{[red_1]}\right)^m,$$

și celălalt sistem :

$$p\ red_2 \rightleftharpoons p\ ox_2 + mpe^-,$$

pentru care :

$$E = E_{0_2} + \frac{0,058}{mp} \lg \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p} = E_{0_2} + \frac{0,058}{mp} \lg \left(\frac{[ox_2]}{[red_2]}\right)^p.$$

La echivalență, potențialele celor două sisteme sînt egale și deci :

$$E_{0_1} + \frac{0,058}{mp} \lg \left(\frac{[ox_1]}{[red_1]}\right)^m = E_{0_2} + \frac{0,058}{mp} \lg \left(\frac{[ox_2]}{[red_2]}\right)^p$$

Scanned with OKEN Scanner

şi mai departe :

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \left(\frac{[ox_2]}{[red_2]}\right)^p - \frac{0{,}058}{mp} \lg \left(\frac{[ox_1]}{[red_1]}\right)^m =$$

$$= \frac{0{,}058}{mp} \lg \left(\frac{[ox_2]}{[red_2]}\right)^p + \frac{0{,}058}{mp} \lg \left(\frac{[red_1]}{[ox_1]}\right)^m =$$

$$= \frac{0{,}058}{mp} \lg \left(\frac{[ox_2]}{[red_2]}\right)^p \left(\frac{[red_1]}{[ox_1]}\right)^m = E_{0_1} - E_{0_2} \qquad (2)$$

şi deci :

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0{,}058}{mp} \lg K, \text{ de unde : } \lg K = \frac{mp(E_{0_1} - E_{0_2})}{0{,}058},$$

sau

$$K = 10^{\frac{mp(E_{0_1} - E_{0_2})}{0{,}058}}. \qquad (3)$$

Cînd $m = p$, deci o reacţie redox simplă, constanta de echilibru K se calculează cu ajutorul formulei (1), în care n este numărul de electroni pe care îl schimbă cele două sisteme care participă la reacţie.

Să considerăm acum o reacţie redox la care participă şi ioni de hidrogen :

$$m\,ox_1 + p\,red_2 + (mq - pr)H^+ \rightleftharpoons m\,red_1 + p\,ox_2 + \frac{mq - pr}{2} H_2O,$$

a cărei constantă de echilibru va fi :

$$K = \frac{[red_1]^m [ox_2]^p}{[ox_1]^m [red_2]^p [H^+]^{(mq-pr)}} \qquad (1'')$$

Se consideră deci că ambele sisteme redox ce participă la reacţie consumă ioni de hidrogen, adică :

$$ox_1 + p\,e^- + q\,H^- \rightleftharpoons red_1 + \frac{q}{2} H_2O$$

$$ox_2 + m\,e^- + r\,H^+ \rightleftharpoons red_2 + \frac{r}{2} H_2O,$$

respectiv : $m\,ox_1 + mp\,e^- + mq\,H^+ \rightleftharpoons m\,red_1 + \frac{mq}{2} H_2O$, pentru care la echivalenţă $E_e = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_1]^m}{[red_1]^m} [H^+]^{mq}$ şi $p\,ox_2 + mp\,e^- + rp\,H^+ \rightleftharpoons p\,red_2 + \frac{pr}{2} H_2O$, pentru care $E_e = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p} [H^+]^{pr}$.

La echivalență potențialele celor două sisteme sînt egale și deci:

$$E_{0_1} + \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_1]^m}{[red_1]^m} [H^+]^{mq} = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p} [H^+]^{pr}$$

și mai departe:

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p} [H^+]^{pr} - \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_1]^p}{[red_1]^p} [H^+]^{mq} =$$

$$= \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p} [H^+]^{pr} + \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[red_1]^p}{[ox_1]^p [H^+]^{mq}} =$$

$$= \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[red_1]^m [ox_2]^p}{[ox_1]^m [red_2]^p [H^+]^{(mq-pr)}} = \frac{0{,}058}{mp} \log K,$$

și deci:

$$K = 10^{\frac{mp\,(E_{0_1} - E_{0_2})}{0{,}058}}. \qquad (3')$$

Din (1'') reiese că pentru aceste reacții redox poziția echilibrului depinde și de concentrația în ioni de hidrogen, ceea ce nu reiese din (3').

Această contradicție este numai aparentă, deoarece în (3'), valoarea potențialelor normale redox aparente ale celor două sisteme redox, E_{0_1} și E_{0_2}, depinde la rîndul său de concentrația în ioni de hidrogen, așa cum s-a arătat deja (p. 206).

Se vede deci că valoarea constantei de echilibru este cu atît mai mare, respectiv echilibrul este cu atît mai mult deplasat spre dreapta, cu cît diferența între potențialele normale redox ale celor două sisteme care participă la reacția redox este mai mare și cu cît numărul de electroni care se schimbă este de asemenea mai mare.

Se dau cîteva exemple: pentru reacția:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+},$$

în care:

$$E_{0_{Fe}} = 0{,}67 \text{ V (în soluție } n \text{ de HCl)}; \quad E_{0_{Sn}} = 0{,}15 \text{ V}$$

(în soluție n de HCl); $m = 2$; $p = 1$,

$$K = \frac{[Fe^{2+}]^2 [Sn^{4+}]}{[Fe^{3+}]^2 [Sn^{2+}]} = 10^{\frac{2(0{,}67-0{,}15)}{0{,}058}} = 10^{\frac{1{,}04}{0{,}058}} = 10^{17{,}93} = 8{,}51 \cdot 10^{17},$$

deci $K = 8{,}51 \cdot 10^{17}$.

Pentru reacția:

$$MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O,$$

în care :

E_{0Mn}=1,50 V (în soluţie n de H_2SO_4) şi $E_{0Fe} = 0{,}78$ V (în soluţie n de H_2SO_4), $m = 1$, $p = 5$.

$$K = \frac{[Mn^{2+}]\,[Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-]\,[Fe^{2+}]^5\,[H^+]^8} = 10^{\frac{5(1{,}150-0{,}78)}{0{,}058}} =$$

$$= 10^{\frac{3{,}60}{0{,}058}} = 10^{62{,}07} = 1{,}17 \cdot 10^{62},$$

deci :

$$K = 1{,}17 \cdot 10^{62}.$$

m. Calculul raportului concentraţiilor la punctul de echivalenţă în titrarea redox

Pentru a calcula raportul concentraţiilor la punctul de echivalenţă în titrarea redox, considerînd cazul cel mai general al reacţiei : $m\,ox_1 + p\,red_2 \rightleftharpoons m\,red_1 + p\,ox_2$,

$$K = \frac{[red_1]^m\,[ox_2]^p}{[ox_1]^m\,[red_2]^p};$$

după (2) se poate scrie deci :

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[red_1]^m\,[ox_2]^p}{[ox_1]^m\,[red_2]^p};$$

mp este numărul de electroni schimbaţi între cele două sisteme.

La punctul de echivalenţă $p\,[ox_1] = m\,[red_2]$ şi $m\,[ox_2] = p\,[red_1]$, deci $\frac{[ox_2]}{[red_2]} = \frac{[red_1]}{[ox_1]}$, astfel încît după înlocuire în formula de mai sus, se obţine :

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[red_1]^{m+p}}{[ox_1]^{m+p}} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \left(\frac{[red_1]}{[ox_1]}\right)^{m+p},$$

sau

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_1]^{m+p}}{[red_2]^{m+p}} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \left(\frac{[ox_2]}{[red_2]}\right)^{m+p};$$

deci :

$$\frac{[red_1]}{[ox_1]} = \frac{[ox_2]}{[red_2]} = \sqrt[m+p]{10^{\frac{mp(E_{0_1}-E_{0_2})}{0{,}058}}} = \sqrt[m+p]{K}. \qquad (4)$$

Dacă la reacția redox considerată participă sisteme redox care consumă ioni de hidrogen, atunci, după cum s-a arătat la p. 227, se poate scrie :

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[\text{red}_1]^m [\text{ox}_2]^p}{[\text{ox}_1]^m [\text{red}_2]^p [\text{H}^+]^{(mq-pr)}}.$$

Deoarece $\frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]} = \frac{[\text{red}_1]}{[\text{ox}_1]}$

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[\text{ox}_2]^{m+p}}{[\text{red}_2]^{m+p} [\text{H}^+]^{(mq-pr)}} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[\text{red}_1]^{m+p}}{[\text{ox}_1]^{m+p} [\text{H}^+]^{(mq-pr)}},$$

respectiv :

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0{,}058}{mp} \left(\lg \frac{[\text{ox}_2]^{m+p}}{[\text{red}_2]^{m+p}} + \lg \frac{1}{[\text{H}^+]^{(mq-pr)}} \right) =$$

$$= \frac{0{,}058}{mp} \left(\lg \frac{[\text{red}_1]^{m+p}}{[\text{ox}_1]^{m+p}} + \lg \frac{1}{[\text{H}^+]^{(mp-pr)}} \right).$$

Se mai poate scrie și astfel :

$$\lg \frac{[\text{ox}_2]^{m+p}}{[\text{red}_2]^{m+p}} = \lg \frac{[\text{red}_1]^{m+p}}{[\text{ox}_1]^{m+p}} = \frac{mp(E_{0_1} - E_{0_2})}{0{,}058} - \lg [\text{H}^+]^{(mq-pr)} =$$

$$= \frac{mp(E_{0_1} - E_{0_2})}{0{,}058} + (mq - pr)p\text{H}$$

și final :

$$\frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]} = \frac{[\text{red}_1]}{[\text{ox}_1]} = \sqrt[m+p]{10^{\frac{mp(E_{0_1} - E_{0_2})}{0{,}058}} + (mq - pr)p\text{H}}. \qquad (4')$$

Dacă se cunoaște concentrația inițială pentru ox_1 care se titrează cu red_2, precum și volumul înainte de titrare și după titrare și raportul $\frac{[\text{red}_1]}{[\text{ox}_1]}$, se va putea calcula $[\text{ox}_1]$ la punctul de echivalență. Plecînd de la formula $= \frac{[\text{red}_1]}{[\text{ox}_1]} = \sqrt[m+p]{K}$ și dacă se notează cu V_1 volumul la începutul titrării, cu V_2 volumul la sfîrșitul titrării, cu c_{ox_1} concentrația oxidantului ox_1 la începutul titrării, iar cu x concentrația sa la punctul de echivalență, atunci:

$$[\text{red}_1] = \frac{V_1 c_{\text{ox}_1}}{V_2} - x$$

și după înlocuire în formula de mai sus, se obține :

$$\frac{\frac{V_1 c_{\text{ox}_1}}{V_2} - x}{x} = \sqrt[m+p]{K}, \text{ de unde } x = \frac{V_1 c_{\text{ox}_1}}{V_1 + V_2 \cdot \sqrt[m+p]{K}} = [\text{ox}_1]$$

(la echivalență).

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se titrează un reducător red_2 cu ox_1, atunci pentru calculul $[red_2]$ la punctul de echivalenţă, se procedează în mod identic şi anume cu formula : $\frac{[ox_2]}{[red_2]} = \sqrt[m+p]{K}$. Dacă se notează cu c_{red_2} concentraţia red_2 înainte de titrare, cu V_1 volumul soluţiei înainte de titrare şi cu V_2 după titrare, cu x concentraţia red_2 la punctul de echivalenţă, atunci $[ox_2]$ la punctul de echivalenţă va fi :

$$\frac{V_1 c_{red_2}}{V_2} - x$$

şi după înlocuire se obţine :

$$\frac{\frac{V_1 c_{red_2}}{V_2} - x}{x} = \sqrt[m+p]{K}, \quad x = \frac{V_1 c_{red_2}}{V_2 + V_2 \cdot \sqrt[m+p]{K}} = [red_2]$$

(la echivalenţă).

Se calculează acum pentru cele două reacţii, la care s-a calculat constanta de echilibru, raportul concentraţiilor la punctul de echivalenţă.

Pentru reacţia :

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

la echivalenţă :

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = \sqrt[3]{10^{\frac{2(E_{0Fe} - E_{0Sn})}{0,058}}} = \sqrt[3]{10^{\frac{2\,(0,67-0,15)}{0,058}}} = \sqrt[3]{8,51 \cdot 10^{17}} = 9,48 \cdot 10^5.$$

Dacă iniţial $[Fe^{3+}] = 10^{-1}$ şi $V_1 = 60$, iar $V_2 = 75$, atunci la echivalenţă :

$$[Fe^{3+}] = \frac{60 \cdot 10^{-1}}{75 + 75 \cdot 9,48 \cdot 10^5} = 8,44 \cdot 10^{-8},$$

adică un randament de $(100 - 1,05 \cdot 10^{-4})$ %.

Pentru reacţia :

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O,$$

$m = 1$, $p = 5$, $q = 8$, $r = 0$, iar la echivalenţă :

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} = \sqrt[5+1]{10^{\frac{5(E_{0Mn} - E_{0Fe})}{0,058}} + 8pH} = \sqrt[6]{1,17 \cdot 10^{62}} = 2,21 \cdot 10^{10}$$

dacă $[H^+] = 1$ (în soluţie 1 n de H_2SO_4).

Dacă inițial $[Fe^{2+}] = 10^{-1}$ și $V_1 = 40$, iar $V_2 = 60$, atunci la echivalență :

$$[Fe^{2+}] = \frac{40 \cdot 10^{-1}}{60 + 60 \cdot 2{,}21 \cdot 10^{10}} = 3 \cdot 10^{-12},$$

adică un randament de $(100 - 4{,}5 \cdot 10^{-9})\%$.

Și din acest mod de a prezenta gradul de deplasare a echilibrului într-o reacție redox, reiese clar că titrarea va putea fi cu atît mai exactă cu cît va fi mai mare diferența între potențialele normale redox ale celor două sisteme care participă la reacția redox.

Titrarea va putea fi deci cu atît mai exactă, însă cu condiția ca indicatorul folosit pentru sesizarea sfîrșitului titrării să-și schimbe culoarea sau fluorescența cît mai aproape de punctul la echivalență.

n. Calculul potențialului la punctul de echivalență în titrarea redox

Se consideră reacția redox generală :

$$m\,ox_1 + p\,red_2 \rightleftharpoons m\,red_1 + p\,ox_2,$$

la care participă cele două sisteme redox :

$$ox_1 + pe^- \rightleftharpoons red_1, \quad \text{respectiv} \quad m\,ox_1 + mpe^- \rightleftharpoons m\,red_1$$

și

$$red_2 \rightleftharpoons ox_2 + me^-, \quad \text{respectiv} \quad p\,red_2 \rightleftharpoons p\,ox_2 + mpe^-.$$

La punctul de echivalență, potențialul pentru ambele sisteme va fi egal și se poate scrie :

$$E_e = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{p} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]}$$

și

$$E_e = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]}.$$

Înlocuind raportul :

$$\frac{[ox_1]}{[red_1]} = \frac{1}{\sqrt[m+p]{K}}$$

[v. formula (4) p. 228] și raportul

$$\frac{[ox_2]}{[red_2]} = \sqrt[m+p]{K},$$

se obţine pentru primul sistem (care schimbă p electroni) :

$$E_e = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{p} \lg \frac{1}{\sqrt[m+p]{K}} = E_{0_1} - \frac{0{,}058}{p} \lg \sqrt[m+p]{K} = E_{0_1} - \frac{0{,}058}{p} \lg K^{\frac{1}{m+p}} =$$

$$= E_{0_1} - \frac{0{,}058}{p\,(m+p)} \lg K.$$

Pentru al doilea sistem (care schimbă m electroni) :

$$E_e = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m} \lg \sqrt[m+p]{K} = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m} \lg K^{\frac{1}{m+p}} = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m\,(m+p)} \lg K.$$

Însumînd cele două expresii, se obţine :

$$2E_e = E_{0_1} + E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m\,(m+p)} \lg K - \frac{0{,}058}{p\,(m+p)} \lg K.$$

Înlocuind termenul $\lg K$ cu valoarea sa [v. formula (3) p. 226], adică

$$\lg K = \frac{mp(E_{0_1} - E_{0_2})}{0{,}058},$$

se obţine :

$$2E_e = E_{0_1} + E_{0_2} + \frac{p(E_{0_1} - E_{0_2})}{m+p} - \frac{m(E_{0_1} - E_{0_2})}{m+p} = \frac{2(pE_{0_1} + mE_{0_2})}{m+p}$$

şi astfel pentru potenţialul la echivalenţă rezultă următoarea expresie generală :

$$E_e = \frac{pE_{0_1} + mE_{0_2}}{m+p}, \qquad (5)$$

în care E_{0_1} este potenţialul sistemului care conţine la începutul reacţiei oxidantul în concentraţie mare, şi care schimbă p electroni, iar E_{0_2} este potenţialul sistemului care conţine la începutul reacţiei reducătorul în concentraţie mare şi care schimbă m electroni.

Se dau cîteva exemple de calcul.

Pentru reacţia : $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$, la punctul de echivalenţă,

$$E_e = \frac{0{,}67 + 2 \cdot 0{,}15}{3} = 0{,}323 \text{ V}.$$

Pentru titrarea $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$ la punctul de echivalență :

$$E_e = \frac{5 \cdot 1{,}50 + 0{,}78}{6} = 1{,}38 \text{ V.}$$

Deoarece la punctul de echivalență totdeauna :

$$E_e = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{p} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]} \text{ și } E_e = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]},$$

rezultă că :

$$\frac{[ox_1]}{[red_1]} = 10^{\frac{p(E_e - E_{0_1})}{0{,}058}}, \text{ respectiv } \frac{[red_1]}{[ox_1]} = \frac{1}{10^{\frac{p(E_e - E_{0_1})}{0{,}058}}}$$

și

$$\frac{[ox_2]}{[red_2]} = 10^{\frac{m(E_e - E_{0_2})}{0{,}058}}.$$

Într-adevăr, pentru titrarea : $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$,

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{1}{10^{\frac{0{,}323 - 0{,}67}{0{,}058}}} = \frac{1}{10^{-5{,}977}} = 10^{5{,}977} = 9{,}48 \cdot 10^5$$

și

$$\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = 10^{\frac{2\,(0{,}323 - 0{,}15)}{0{,}058}} = 10^{5{,}977} = 9{,}48 \cdot 10^5.$$

Pentru titrarea : $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

$$\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8} = \frac{1}{10^{\frac{5\,(1{,}38 - 1{,}50)}{0{,}058}}} = \frac{1}{10^{-10{,}345}} = 10^{10{,}345} = 2{,}21 \cdot 10^{10}$$

și

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 10^{\frac{1{,}38 - 0{,}78}{0{,}058}} = 10^{10{,}345} = 2{,}21 \cdot 10^{10}.$$

o. Calculul curbei de titrare prin reacții redox

Pentru a calcula curba de titrare printr-o reacție redox este necesar să se cunoască potențialele normale ale sistemelor redox considerate, precum și raportul concentrațiilor formei oxidate și formei reduse. Se deosebesc

două cazuri : titrarea unui reducător cu soluția unui oxidant și titrarea unui oxidant cu soluția unui reducător.

1. Titrarea unui reducător cu soluția unui oxidant. Reacția redox pe care se bazează o asemenea titrare este de forma generală : $p\,red_2 + m\,ox_1 \rightleftharpoons p\,ox_2 + m\,red_1$. Pînă la punctul de echivalență, potențialul se poate calcula considerînd : $red_2 \rightleftharpoons ox_2 + me^-$, iar după punctul de echivalență considerînd sistemul $ox_1 + pe^- \rightleftharpoons red_1$. Pînă la punctul de echivalență, potențialul se calculează cu ajutorul formulei :

$$E = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]}.$$

La punctul de echivalență, raportul :

$$\frac{[ox_2]}{[red_2]} = \sqrt[m+p]{K} \text{ și } \frac{[ox_1]}{[red_1]} = \frac{1}{\sqrt[m+p]{K}},$$

[v. formula (4) p. 228] în care :

$$K = 10^{\frac{mp(E_{0_1} - E_{0_2})}{0{,}058}}$$

[v. formula (3) p. 226], iar potențialul se calculează cu ajutorul formulei :

$$E = \frac{pE_{0_1} + mE_{0_2}}{m + p}$$

[v. formula (5) p. 232].

După punctul de echivalență, potențialul se va calcula considerînd sistemul $ox_1 + pe^- \rightleftharpoons red_1$, cu ajutorul formulei :

$$E = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{p} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]}.$$

În tabela 55 sînt indicate valorile generale ale potențialelor pentru diferite momente ale titrării.

În cazul unei asemenea titrări, o dată cu adaosul soluției oxidantului ox_1, potențialul va crește și variația de potențial ΔE pentru eroarea de $\pm 0{,}1\%$ [$E\,(100+e)\% - E\,(100-e)\%$, deci $E\,(100{,}1\%) - E\,[(99{,}9\%)]$, va fi:

$$\left(E_{0_1} - \frac{0{,}174}{p}\right) - \left(E_{0_2} + \frac{0{,}174}{m}\right)$$

Tabela 55

Valorile generale ale potențialelor pentru diferite momente ale titrării reducătorilor cu oxidanți ($p\ red_2 + m\ ox_1 \rightleftharpoons p\ ox_2 + m\ red_1$)

Soluție oxidant adăugată, în %	$\frac{[ox]}{[red]}$	$E = E_0 + \frac{0{,}058}{x} \lg \frac{[ox]}{[red]}$	Observații
10	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	$E_{0_2} - \frac{0{,}055}{m}$	
20	$2{,}50 \cdot 10^{-1}$	$E_{0_2} - \frac{0{,}035}{m}$	
50	1	E_{0_2}	
80	4	$E_{0_2} + \frac{0{,}035}{m}$	$red_2 \rightleftharpoons ox_2 + me^-$
90	9,01	$E_{0_2} + \frac{0{,}055}{m}$	$x = m$
99	99	$E_{0_2} + \frac{0{,}116}{m}$	
99,9	10^3	$E_{0_2} + \frac{0{,}174}{m}$	
100	$\sqrt[m+p]{K}$ și $\frac{1}{\sqrt[m+p]{K}}$	$\frac{pE_{0_1} + mE_{0_2}}{m+p}$	$red_2 \rightleftharpoons ox_2 + me^-$ $ox_1 + pe^- \rightleftharpoons red_1$
100,1	10^{-3}	$E_{0_1} - \frac{0{,}174}{p}$	
101	10^{-2}	$E_{0_1} - \frac{0{,}116}{p}$	
110	10^{-1}	$E_{0_1} - \frac{0{,}058}{p}$	$ox_1 + pe^- \rightleftharpoons red_1$
150	$5 \cdot 10^{-1}$	$E_{0_1} - \frac{0{,}017}{p}$	$x = p$
200	1	E_{0_1}	

și deci :

$$\Delta E = E_{0_1} - E_{0_2} - 0{,}174 \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{m}\right).$$

Pentru eroarea de $\pm 1\%$, deci pentru :

$$E(101\ \%) - E(99\ \%),\ \Delta E = E_{0_1} - E_{0_2} - 0{,}116 \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{m}\right).$$

Scanned with OKEN Scanner

Curba de titrare va fi simetrică numai dacă $m=p$, deci numai în acest caz $\Delta E_{(100+\epsilon)\%} = \Delta E_{(100-\epsilon)\%}$. Dacă $m \neq p$, curba de titrare va fi asimetrică și anume cînd $m > p$, $\Delta E_{(100+\epsilon)\%} > \Delta E_{(100-\epsilon)\%}$. Cînd $m < p$, $\Delta E_{(100+\epsilon)\%} < \Delta E_{(100-\epsilon)\%}$.

În tabela 56 sînt trecute valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unei soluții de Fe^{2+} cu o soluție de Ce^{4+}, iar în tabela 57 sînt trecute valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unei soluții de Fe^{2+} cu o soluție de MnO_4^-.

Tabela 56

Valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unei soluții de Fe^{2+} cu o soluție de Ce^{4+}

Soluție Ce^{4+} adăugată, în %	$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ pînă la 100% $\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$ după 100%	*E* în V	Observații
10	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	0,725	
20	$2{,}50 \cdot 10^{-1}$	0,745	
50	1	0,780	
80	4	0,815	
90	9,01	0,835	
99	99	0,896	Pentru eroare de $\pm$ 0,1%, $\Delta E = 0{,}312$ V
99,9	10^3	0,954	
100	$4{,}95 \cdot 10^5$ și $2{,}02 \cdot 10^{-6}$	1,110	Pentru eroare de $\pm$ 1%, $\Delta E = 0{,}428$ V
100,1	10^{-3}	1,266	
101	10^{-2}	1,324	
110	10^{-1}	1,382	
150	$5 \cdot 10^{-1}$	1,423	
200	1	1,440	

Tabela 57

Valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unei soluții de Fe^{2+} cu o soluție de MnO_4^-

Soluție MnO_4^- adăugată, în %	$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ pînă la 100% $\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$ după 100%	*E* în V	Observații
10	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	0,725	
20	$2{,}50 \cdot 10^{-1}$	0,745	
50	1	0,780	
80	4	0,815	
90	9,01	0,835	
99	99	0,896	Pentru eroare de $\pm$ 0,1% $\Delta E = 0{,}511$ V
99,9	10^3	0,954	
100	$2{,}21 \cdot 10^{10}$ și $4{,}52 \cdot 10^{-11}$	1,380	Pentru eroare de $\pm$ 1%, $\Delta E = 0{,}581$ V
100,1	10^{-3}	1,465	
101	10^{-2}	1,477	
110	10^{-1}	1,488	
150	$5 \cdot 10^{-1}$	1,497	
200	1	1,500	

Scanned with OKEN Scanner

Figura 34 reprezintă curba de titrare a sării feroase cu soluția cerică. Figura 35 reprezintă curba de titrare a sării feroase cu permanganat. Atît din forma curbelor de titrare, cît și din datele celor două tabele, reiese clar că dacă pentru sesizarea punctului de echivalență se folosește

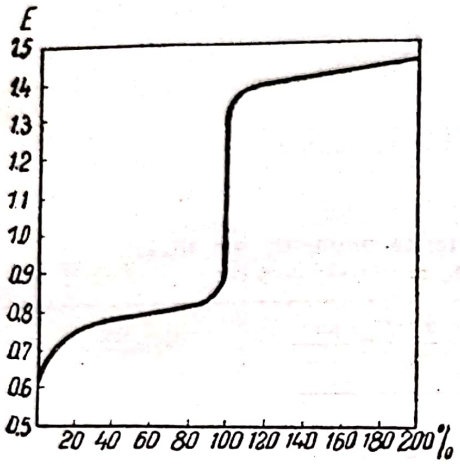


Fig. 34. Curba de titrare a sării feroase cu soluție cerică.

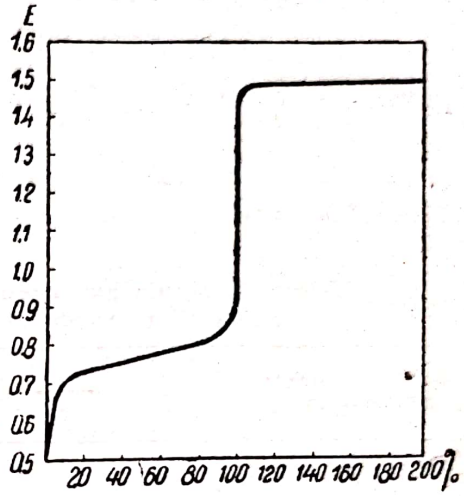


Fig. 35. Curba de titrare a sării feroase cu permanganat.

un indicator redox, titrarea va fi cu atît mai exactă, cu cît diferența între potențialele normale redox ale celor două sisteme redox va fi mai mare.

2. Titrarea unui oxidant cu soluția unui reducător. Pînă la punctul de echivalență, potențialul se poate calcula considerînd sistemul $ox_1 + pe^- \rightleftharpoons red_1$ și se va calcula cu ajutorul formulei :

$$E = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{p} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]}.$$

La punctul de echivalență potențialul se va calcula cu ajutorul formulei generale :

$$E = \frac{pE_{0_1} + mE_{0_2}}{m + p}.$$

După punctul de echivalență, potențialul se poate calcula considerînd sistemul $ox_2 + me^- \rightleftharpoons red_2$, și se va calcula cu ajutorul formulei :

$$E = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]}.$$

La punctul de echivalență, $\frac{[ox_1]}{[red_1]} = \frac{1}{\sqrt[p]{K}}$ și $\frac{[ox_2]}{[red_2]} = \sqrt[m+p]{K}$.

În tabela 58 sînt trecute valorile generale ale potențialelor pentru diferite momente ale titrării.

În cazul unei asemenea titrări, o dată cu adaosul soluției reducătorului red_2, potențialul va scădea și diferența de potențial ΔE pentru eroarea de $\pm 0{,}1\%$ va fi:

$$\Delta E = \left(E_{0_1} - \frac{0{,}174}{p}\right) - \left(E_{0_1} + \frac{0{,}174}{p}\right) E_{0_1} - E_{0_2} - 0{,}174\left(\frac{1}{p} + \frac{1}{m}\right)$$

și pentru o eroare de $\pm 1\%$,

$$\Delta E = E_{0_1} - E_{0_2} - 0{,}116\left(\frac{1}{p} + \frac{1}{m}\right).$$

Tabela 58

Valorile generale ale potențialelor pentru diferite momente ale titrării oxidanților cu reducători ($m\,ox_1 + p\,red_2 \rightleftharpoons m\,red_1 + p\,ox_2$)

Soluție reducător adăugată, în %	$\frac{[ox]}{[red]}$	$E = E_0 + \frac{0{,}058}{x} \lg \frac{[ox]}{[red]}$	Observații
10	9	$E_{0_1} + \frac{0{,}055}{p}$	
20	4	$E_{0_1} + \frac{0{,}035}{p}$	
50	1	E_{0_1}	
80	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	$E_{0_1} - \frac{0{,}035}{p}$	$ox_1 + pe^- \rightleftharpoons red_1$
90	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	$E_{0_1} - \frac{0{,}055}{p}$	$x = p$
99	$1{,}01 \cdot 10^{-2}$	$E_{0_1} - \frac{0{,}116}{p}$	
99,9	10^{-3}	$E_{0_1} - \frac{0{,}174}{p}$	
100	$\frac{1}{\sqrt[m+p]{K}}$ și $\sqrt[m+p]{K}$	$\frac{pE_{0_1} - mE_{0_2}}{m+p}$	$ox_1 + pe^- \rightleftharpoons red_1$ $ox_2 + me^- \rightleftharpoons red_2$
100,1	10^3	$E_{0_2} + \frac{0{,}174}{m}$	
101	10^2	$E_{0_2} + \frac{0{,}116}{m}$	
110	10	$E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m}$	$ox_2 + me^- \rightleftharpoons red_2$ $x = m$
150	2	$E_{0_2} + \frac{0{,}017}{m}$	
200	1	E_{0_2}	

Și în acest caz, curba de titrare va fi simetrică numai dacă $m=p$, deci numai în acest caz $\Delta E_{(100+e)\%} = \Delta E_{(100-e)\%}$. Dacă $m \neq p$, curba de titrare va fi asimetrică și anume cînd $m > p$, $\Delta E_{(100+e)\%} < \Delta E_{(100-e)\%}$. Cînd $m < p$, $\Delta E_{(100+e)\%} > \Delta E_{(100-e)\%}$.

Tabela 59

Valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unei soluții de Fe^{3+} cu o soluție de Sn^{2+}

Soluția Sn^{2+} adăugată, în %	$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ până la 100% $\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$ după 100%	*E* în V	Observații
10	9	0,725	
20	4	0,705	
50	1	0,670	
80	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	0,635	
90	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	0,615	
99	$1{,}01 \cdot 10^{-2}$	0,554	Pentru eroare de ±0,1%, $\Delta E = 0{,}259$ V
99,9	10^{-3}	0,496	
100	$1{,}05 \cdot 10^{-6}$ și $9{,}48 \cdot 10^{5}$	0,323	Pentru eroare de ±1%, $\Delta E = 0{,}346$ V
100,1	10^{3}	0,237	
101	10^{2}	0,208	
110	10	0,179	
150	2	0,159	
200	1	0,150	

În tabela 59 sînt indicate valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unei soluții de Fe^{3+} cu soluție de Sn^{2+}, iar în tabela 60 sînt indicate valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unei soluții de Fe^{3+} cu o soluție de Ti^{3+}.

Figura 36 reprezintă curba de titrare a sării ferice cu soluție stanoasă.

Figura 37 reprezintă curba de titrare a sării ferice cu soluție titanoasă.

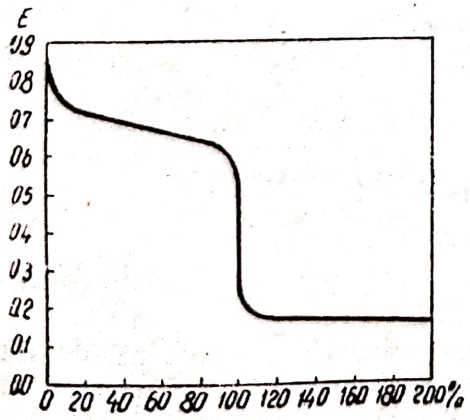


Fig. 36. Curba de titrare a sării ferice cu soluție stanoasă.

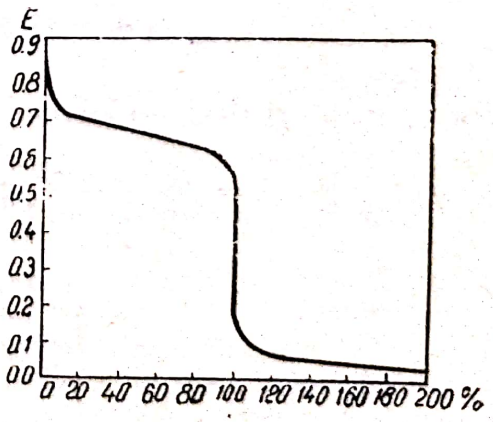


Fig. 37. Curba de titrare a sării ferice cu soluție titanoasă.

Tabela 60

Valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unei soluții de Fe^{3+} cu o soluție de Ti^{3+}

Soluție Ti^{3+} adăugată, în	$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ până la 100% $\frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]}$ după 100%	E în V	Observații
10	9	0,725	
20	4	0,705	
50	1	0,670	
80	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,635	
90	$1,11 \cdot 10^{-1}$	0,615	
99	$1,01 \cdot 10^{-2}$	0,554	Pentru eroare de $\pm 0,1\%$, $\Delta E = 0,292$ V
99,9	10^{-3}	0,496	
100	$3,04 \cdot 10^{-6}$ și $3,29 \cdot 10^{5}$	0,350	Pentru eroare de $\pm 1\%$, $\Delta E = 0,408$ V
100,1	10^{3}	0,204	
101	10^{2}	0,146	
110	10	0,088	
150	2	0,047	
200	1	0,030	

p. Titrarea amestecurilor de reducători

Dacă soluția unui oxidant ox_1 se adaugă într-o soluție care conține un amestec de reducători red_2 și red_3, atunci oxidantul ox_1 va reacționa cu ambii reducători, astfel încît raportul concentrațiilor $\frac{[ox_2]}{[red_2]}$ și $\frac{[ox_3]}{[red_3]}$ în fiecare moment al titrării va avea o astfel de valoare, încît potențialele celor două sisteme:

$$ox_2 + me^- \rightleftharpoons red_2 \text{ și } ox_3 + ne^- \rightleftharpoons red_3,$$

vor fi egale, și deci totdeauna în soluție:

$$E = E_{0_2} + \frac{0,058}{m} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]} = E_{0_3} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[ox_3]}{[red_3]},$$

$$E_{0_2} < E_{0_3}.$$

Este necesar să se calculeze care este concentrația de red_3 ce se mai găsește în soluție la potențialul de echivalență pentru reacția dintre ox_1 și red_2, deci pentru reacția:

$$m\, ox_1 + p\, red_2 \rightleftharpoons m\, red_1 + p\, ox_2,$$

adică, de fapt, să se calculeze cantitatea de reactivi consumată și de către red_3 în reacția :

$$n\ ox_1 + p\ red_3 \rightleftharpoons n\ red_1 + p\ ox_3.$$

Pentru reacția dintre ox_1 și red_2, potențialul la echivalență va fi :

$$E'_e = \frac{pE_{0_1} + mE_{0_2}}{p + m}$$

și deci la acest potențial :

$$E'_e = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox_3]}{[red_3]},$$

de unde :

$$\frac{[ox_3]}{[red_3]} = 10^{\frac{n(E_e - E_{0_2})}{0{,}058}}.$$

Dacă la începutul titrării, reducătorul red_3 se afla în volumul V_1 și în concentrația c_3, atunci la sfîrșitul titrării, cînd se găsește în volumul V_2 de soluție, va avea concentrația x și deci $[ox_3] = \frac{V_1 c_3}{V_2} - x$, astfel încît, după înlocuirea în formula de mai sus, la potențialul de echivalență în titrarea red_2 cu ox_1 :

$$\frac{\frac{V_1 c_3}{V_2} - x}{x} = 10^{\frac{n(E'_e - E_{0_2})}{0{,}058}},$$

de unde :

$$x = \frac{V_1 c_3}{V_2\left(1 + 10^{\frac{n(E'_e - E_{0_2})}{0{,}058}}\right)} = [red_3] \text{ netitrat la } E'_e.$$

La începutul titrării, red_3 se găsea în cantitate de $\frac{V_2 x}{1\,000}$ moli, iar la punctul de echivalentă la titrarea red_2 cu ox_1 se găsește în cantitate de $\frac{V_1 c_3}{1\,000}$ moli și deci cantitatea de red_3 care s-a oxidat consumînd din soluția oxidantului ox_1 este :

$$a = \frac{V_1 c_3}{1\,000} - \frac{V_2 x}{1000} = \frac{1}{1\,000}(V_1 c_3 - V_2 x),$$

Scanned with OKEN Scanner

care după înlocuirea lui x cu valoarea sa, devine :

$$a = \frac{V_1 c_3}{1\,000}\left(\frac{10^{\frac{n\left(E'_e - E_{0_3}\right)}{0{,}058}}}{1 + 10^{\frac{n\left(E'_e - E_{0_3}\right)}{0{,}058}}}\right) \text{ moli, adică } n \cdot a \text{ vali,}$$

în care a este cantitatea de red_3 (moli) care a fost titrată.

Inițial, în soluție s-au găsit $\frac{V_1 c_2}{1\,000}$ moli red_2, adică $\frac{m V_1 c_2}{1\,000}$ vali cantitate care a consumat tot atîta ox_1. Raportînd $n \cdot a$ vali la $\frac{m V_1 c_2}{1\,000}$ vali, pentru eroarea de titrare a red_2 se va obține formula :

$$E \cdot T \cdot_{red_2} = \frac{n \cdot 10^5 \cdot a}{m V_1 c_2}\,\% = +100\,\frac{n c_3 \cdot 10^{\frac{n\left(E'_e - E_{0_3}\right)}{0{,}058}}}{m c_2\left(1 + 10^{\frac{n\left(E'_e - E_{0_3}\right)}{0{,}058}}\right)}\,\%.$$

Considerînd amestecul de Ti^{3+} și Fe^{2+} în titrarea cu Ce^{4+}, pentru sistemele : $Ti^{4+} + e^- \rightleftarrows Ti^{3+}$, $E_{0_2} = 0{,}03$ V (în soluție n de HCl), $m = 1$; $Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$, $E_{0_3} = 0{,}67$ V (în soluție n de HCl), $n = 1$; $Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$, $E_{0_1} = 1{,}28$ V (în soluție n de HCl) $p = 1$. Inițial, volumul soluției este 50 ml $= V_1$, iar la potențialul de echivalență, pentru titrarea Ti^{3+} cu Ce^{4+}, volumul este de 70 ml $= V_2$; la început $[Ti^{3+}] = 10^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2}$ și se titrează cu o soluție $5 \cdot 10^{-2}$ de Ce^{4+} : $m = 1$ și $n = 1$.

Potențialul la echivalență pentru titrarea Ti^{3+} cu Ce^{4+} va fi :

$$E'_e = \frac{0{,}03 + 1{,}28}{2} = 0{,}655 \text{ V}$$

și

$$a = \frac{50 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1\,000} \cdot \frac{0{,}551}{1{,}551} = 8{,}88 \cdot 10^{-4} \text{ moli } Fe^{2+}.$$

Prin urmare :

$$E.\,T. = +100 \cdot \frac{1 \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}551}{1 \cdot 10^{-1} \cdot 1{,}552} = +17{,}8\%.$$

Dacă se va conduce titrarea mai departe pînă la al doilea punct de echivalență, adică pînă la $E''_e = \frac{0{,}67 \times 1{,}28}{2} = 0{,}93$ V, pentru titrarea fierului eroarea va fi de —17,8%.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru un amestec de Sn^{2+} și Fe^{2+}, în care $[Sn^{2+}] = 10^{-1}$: $m=2$ și $n=1$.

$$E'_e = \frac{1,28 + 2 \cdot 0,15}{3} = 0,527 \text{ V}$$

și

$$a = \frac{50 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1\,000} \cdot \frac{0,00342}{1,00342} = 8,53 \cdot 10^{-6} \text{ moli } Fe^{2+}.$$

Prin urmare :

$$E.\,T. = + \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 8,53 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 50 \cdot 10^{-1}} = + 8,53 \cdot 10^{-2}\,\%.$$

În continuare, Fe^{2+} se va putea titra suficient de exact în prezența unui indicator care își schimbă culoarea cît mai aproape de :

$$\frac{0,67 + 1,28}{2} = 0,975\ V = E''_e.$$

Din formula pentru $a = [red_3]$ care a fost titrată, precum și din cele două exemple discutate, reiese că exactitatea titrării unui amestec de reducători va fi cu atît mai mare, cu cît diferența $E_e - E_{0_3}$ va fi mai mare. Așadar, cu cît va fi mai mic potențialul la punctul de echivalență corespunzător titrării pînă la prima treaptă față de potențialul normal aparent al următorului sistem redox, al cărui reducător urmează să fie oxidat în continuare, cu atît titrarea va fi mai exactă.

Tabela 61

Valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unui amestec de Sn^{2+} și Fe^{2+} cu Ce^{4+}

%	1	10	50	90	99	100	101	110	150	190	199	200	201	210	250
E în V	0,034	0,122	0,150	0,178	0,208	0,527	0,554	0,615	0,670	0,725	0,789	0,975	1,164	1,222	1,263
ΔE				→		0,346		←		→		0,378		←	

În tabela 61 sînt trecute valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unui amestec de Sn^{2+} și Fe^{2+} cu soluție de Ce^{4+}, iar în fig. 38, este reprezentată curba de titrare corespunzătoare.

Scanned with OKEN Scanner

Este de notat că în acest caz, deşi $m > p$, $\Delta E_{(100+\varepsilon)\%} < \Delta E_{(100+\varepsilon)\%}$ şi aceasta desigur din cauză că imediat după prin ul punct de echivalenţă în soluţie nu se află exces de Ce^{4+}, ci Fe^{2+}.

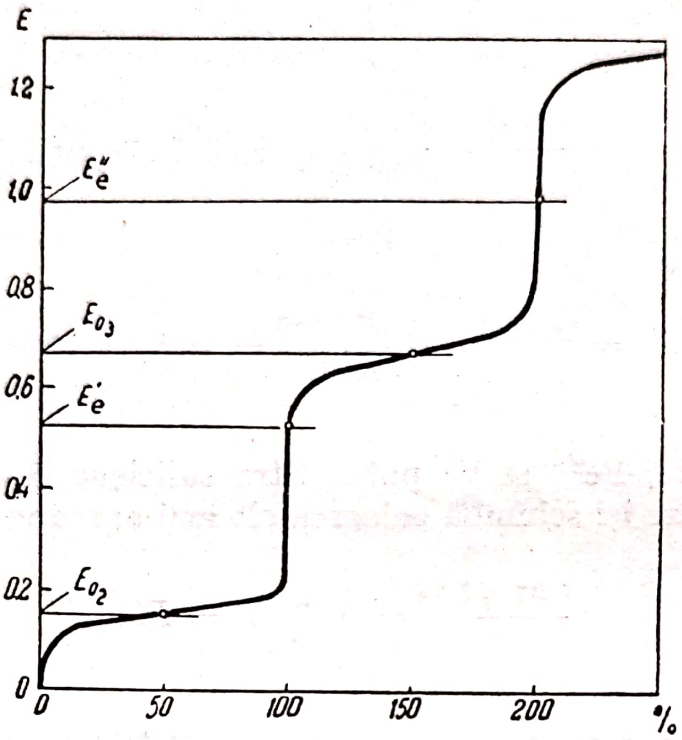


Fig. 38. Curba de titrare cu Ce^{4+} a unui amestec de Sn^{2+} şi Fe^{2+}.

r. Titrarea amestecurilor de oxidanţi

Se va considera titrarea unui amestec de ox_2 şi ox_3 cu soluţia reducătorului red_1. Sistemele redox corespunzătoare sînt următoarele :

$$ox_2 + me^- \rightleftharpoons red_2 ;$$

$$ox_3 + ne^- \rightleftharpoons red_3 \text{ şi } ox_1 + pe^- \rightleftharpoons red_1$$

$$E_{0_2} > E_{0_3}.$$

La punctul de echivalenţă :

$$E'_e = \frac{pE_{0_1} + mE_{0_2}}{p + m}$$

şi deci la acest potenţial :

$$E'_e = E_{0_3} = \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox_3]}{[red_3]},$$

de unde :

$$\frac{[ox_3]}{[red_3]} = 10^{\frac{n(E'_e - E_{0_3})}{0,058}}.$$

Dacă la începutul titrării, oxidantul ox_3 se află în volumul V_1 și în concentrația c_3, atunci la sfîrșitul titrării, cînd se găsește în volumul V_2 de soluție, va avea concentrația x și deci $[red_3] = \frac{V_1 c_3}{V_2} - x$, astfel încît, după înlocuire în formula de mai sus, la potențialul primului punct de echivalență, vom avea :

$$\frac{x}{\frac{V_1 c_3}{V_2} - x} = 10^{\frac{n(E'_e - E_{0_3})}{0,058}},$$

de unde :

$$x = \frac{V_1 c_3 \cdot 10^{\frac{n(E'_e - E_{0_3})}{0,058}}}{V_2\left(1 + 10^{\frac{n(E'_e - E_{0_3})}{0,058}}\right)} = [ox_3] \text{ netitrat la } E'_e.$$

La începutul titrării, ox_3 se găsea în cantitatea de $\frac{V_1 c_3}{1\,000}$ moli, iar la E'_e, în cantitatea de $\frac{V_2 \cdot x}{1\,000}$ moli și deci cantitatea de ox_3 care s-a redus este

$$a = \left(\frac{V_1 \cdot c_3}{1\,000} - \frac{V_2 x}{1\,000}\right) \text{ moli și care,}$$

după înlocuirea lui x cu valoarea sa, devine :

$$a = \frac{V_1 c_3}{1000\left(1 + 10^{\frac{n(E'_e - E_{0_3})}{0,058}}\right)} \text{ moli, adică } n \cdot a \text{ vali,}$$

cantitate care a consumat tot atîta red_1. Raportînd $n \cdot a$ vali la $\frac{m V_1 c_2}{1\,000}$ vali, pentru eroarea de titrare a ox_2 se obține formula :

$$E.\,T. = +100 \frac{nc_3}{mc_2\left(1 + 10^{\frac{n(E'_e - E_{0_3})}{0,058}}\right)} \%.$$

Scanned with OKEN Scanner

Se consideră titrarea amestecului de Ce^{4+} și Fe^{3+} în HCl n, cu Sn^{2+} în concentrațiile :

$$c_2 = 10^{-2} = [Ce^{4+}],\ c_3 = 10^{-1} = [Fe^{3+}] \text{ și } c_1 = [Sn^{2+}] =$$
$$= 10^{-1} \cdot E_{0_2} = 1{,}28 \text{ V},\ E_{0_3} = 0{,}67 \text{ V și } E_{0_1} = 0{,}15 \text{ V}.$$

Au loc următoarele reacții :

$$2Ce^{4+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + Sn^{4+} \text{ și } 2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+},$$

deci $m = 1$, $n = 1$. La primul punct de echivalență :

$$E_0 = \frac{1{,}28 + 2 \cdot 0{,}15}{3} = 0{,}527 \text{ V}.$$

Cum $E_e < E_{0_3}$, rezultă că la 0,527 V, s-a titrat mai mult de jumătate din cantitatea de Fe^{3+}, deci s-ar lucra cu o eroare mai mare de 50%. Titrarea ar fi cu totul eronată.

Se consideră acum titrarea unui amestec de Fe^{3+} și Sn^{2+} în HCl n, cu Ti^{3+} în concentrațiile :

$$c_2 = 10^{-1} = [Fe^{3+}],\ c_3 = 5 \cdot 10^{-2} = [Sn^{2+}] \text{ și } c_1 = 10^{-1} = [Ti^{3+}].$$
$$E_{0_3} = 0{,}67 \text{ V},\ E_{0_3} = 0{,}15 \text{ V și } E_{0_1} = 0{,}03 \text{ V}.$$

Au loc următoarele reacții :

$$Fe^{3+} + Ti^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Ti^{4+} \text{ și } Sn^{4+} + 2Ti^{3+} \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2Ti^{4+},$$

deci $m = 1$, $n = 2$.

La primul punct de echivalență :

$$E'_e = \frac{0{,}67 + 0{,}03}{2} = 0{,}35 \text{ V}$$

și

$$E.\,T. = +100 \frac{2 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{10^{-1}(1 + 7{,}87 \cdot 10^6)} 1{,}3 \cdot 10^{-5}\ \%.$$

În acest caz deci, titrarea Fe^{3+} va fi deosebit de exactă.

La al doilea punct de echivalență,

$$E''_e = \frac{0{,}03 + 2 \cdot 0{,}15}{3} = 0{,}11 \text{ V}.$$

Scanned with OKEN Scanner

În tabela 62 sînt trecute valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unui amestec de Fe^{3+} și Sn^{4+} cu o soluție de Ti^{3+}, iar în figura 39, este reprezentată curba de titrare corespunzătoare.

Tabela 62

Valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unui amestec de Fe^{3+} și Sn^{4+} cu Ti^{3+}

%	1	10	50	90	99	100	101	110	150	190	200	210	250
E în V	0,786	0,725	0,670	0,615	0,554	0,350	0,208	0,178	0,150	0,122	0,11	0,088	0,047
ΔE	→					0,346		←→			0,034		←

În jurul punctului de echivalență, $\Delta E = 0{,}346$ V, deci o variație mare a potențialului ; prin urmare, așa cum s-a mai arătat, titrarea va fi deosebit de exactă (dacă indicatorul este bine ales). Se observă însă că în jurul celui de-al doilea punct de echivalență, ΔE este foarte mic și deci titrarea în continuare a Sn^{4+} va fi însoțită de erori foarte mari sau va fi chiar imposibilă.

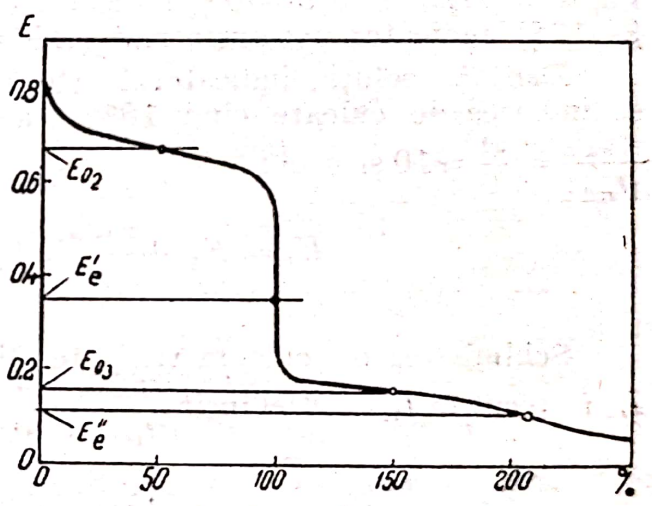


Fig. 39. Curba de titrare cu Ti^{3+} a unui amestec de Fe^{3+} și Sn^{4+}.

8. Indicatori redox

Indicatorii redox sînt substanțe care-și modifică proprietățile în funcție de potențialul soluției și se pot deci folosi pentru observarea sfîrșitului unei titrări redox.

Un indicator redox, pentru a putea fi utilizat cu succes, trebuie să îndeplinească următoarele condiții, ca de altfel oricare indicator :

— să funcționeze cu viteză mare ca un sistem reversibil, adică schimbarea de culoare să fie instantanee și reversibilă și

— să fie suficient de sensibil, pentru a nu fi nevoie să fie folosit în concentrații mari ; cu alte cuvinte, un indicator redox nu trebuie să consume decît cantități minime de reactivi.

Indicatorii redox pot fi împărțiți în mai multe clase, și anume :

— de culoare (compuși organici) ;
— reactivi ai ionilor ;
— indicatori redox turbidimetrici ;
— indicatori fluorescenți.

1. *Indicatori redox de culoare (compuşi organici).* Indicatorii redox de culoare sînt sisteme redox la care forma oxidată are o altă culoare decît forma redusă. Se poate scrie deci comportarea unui indicator redox în modul următor:

$$I_{ox} + ne^- \rightleftharpoons I_{red},$$

în care I_{ox} este forma oxidată, iar I_{red} este forma redusă a indicatorului. Expresia potenţialului pentru acest sistem va fi deci următoarea:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]},$$

în care E_0 este potenţialul normal al indicatorului.

Intervalul de viraj al unui indicator este intervalul de potenţial între care indicatorul redox îşi modifică culoarea. În general, s-a constatat că ochiul observă schimbarea de culoare în intervalul de potenţial ale cărui limite corespund cu 9—10 % indicator transformat (oxidat sau redus) şi cu 9—10 % indicator netransformat (oxidat sau redus).

Dacă în soluţie indicatorul este sub forma I_{ox}, ochiul va sesiza schimbarea de culoare cînd 10% s-a transformat în I_{red}, astfel încît $\frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]} = \frac{91}{9} \approx 10$ şi deci:

$$E_1 = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg 10 = E_0 + \frac{0{,}058}{n}.$$

Schimbarea de culoare va putea fi sesizată pînă cînd 90—91 % din I_{ox} a trecut în I_{red}, astfel încît $\frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]} = \frac{9}{91} \approx 10^{-1}$ şi deci:

$$E_2 = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg 10^{-1} = E_0 - \frac{0{,}058}{n}.$$

Intervalul de viraj al unui indicator redox compus organic corespunde deci unui interval de potenţial, ale cărui limite se găsesc de o parte şi de cealaltă a potenţialului normal al indicatorului cu $\frac{0{,}058}{n}$ V. Mărimea intervalului de viraj al unui indicator redox este deci de $2\frac{0{,}058}{n} = \frac{0{,}116}{n}$ V. Intervalul de viraj este cu atît mai îngust, cu cît indicatorul schimbă mai mulţi electroni o dată cu oxidarea sau cu reducerea sa, însă cînd va creşte şi consumul de reactiv reducător sau oxidant.

Influenţa pH-ului asupra intervalului de viraj. Indicatorii redox compuşi organici sînt acizi slabi sau baze slabe, şi deci potenţialul acestor sisteme depinde mult de gradul lor de disociere. Cum o dată cu variaţia con-

Scanned with OKEN Scanner

centrației ionilor de hidrogen, respectiv a pH-ului, se modifică și gradul de disociație al acestor indicatori, este evident că potențialul lor va fi modificat o dată cu modificarea pH-ului. Din acest motiv, pentru potențialul normal al unui indicator redox se poate scrie expresia :

$$E_0 = A + f(p\mathrm{H}),$$

în care A este o constantă, iar $f(p\mathrm{H})$ este un termen care depinde de pH în sensul că pentru $p\mathrm{H} = 0$, $f(p\mathrm{H}) = 0$ și $E_0 = A$.

Termenul $f(p\mathrm{H})$ arată variația potențialului normal, în volți, pentru o variație a pH-ului cu o unitate, astfel încît se poate scrie :

$$f(p\mathrm{H}) = \frac{\Delta E}{\Delta p\mathrm{H}} \cdot p\mathrm{H} \text{ și deci } E_0 = A + \frac{\Delta E}{\Delta p\mathrm{H}} \cdot p\mathrm{H}.$$

Luînd în considerare variația potențialului normal al indicatorilor organici o dată cu pH-ul, intervalul de viraj va fi cuprins între următoarele limite ale potențialului :

$$\left(E_0 + \frac{\Delta E}{\Delta p\mathrm{H}} \cdot p\mathrm{H}\right) - \frac{0{,}058}{n} \text{ și } \left(E_0 + \frac{\Delta E}{\Delta p\mathrm{H}} \cdot p\mathrm{H}\right) + \frac{0{,}058}{n},$$

E_0 fiind potențialul normal al indicatorului pentru $p\mathrm{H} = 0$.

În general, termenul $\frac{\Delta E}{\Delta p\mathrm{H}}$ este o funcție de pH mai complicată, în sensul că valoarea sa depinde și de domeniul de pH. Pentru unii indicatori (albastru-metilen, indigo-monosulfonat, indigo-disulfonat, indigo-trisulfonat, indigo-tetrasulfonat, fenol- 2,6-dibrom-indofenol etc.) $\frac{\Delta E}{\Delta p\mathrm{H}}$ scade de la o anumită valoare a pH-ului ($p\mathrm{H} > 6$) ; pentru alții, cum este de exemplu albastru-toluilen, scade de la $p\mathrm{H} = 4$ la $p\mathrm{H} = 10$, apoi crește din nou, adică termenul $\frac{\Delta E}{\Delta p\mathrm{H}}$ este o funcție și mai complicată.

Valoarea $\frac{\Delta E}{\Delta p\mathrm{H}}$ depinde de natura indicatorului și este dată de expresia :

$$\frac{\Delta E}{\Delta p\mathrm{H}} = \frac{2{,}303\,RT}{nF},$$

sau pentru 20°C

$$\frac{\Delta E}{\Delta p\mathrm{H}} = \frac{0{,}058}{n},$$

în care n este valența ca acid a indicatorului în forma oxidată.

Tabela 63 cuprinde o serie de indicatori redox de culoare cu potențialul normal și termenul $\frac{\Delta E}{\Delta p\mathrm{H}}$ corespunzător.

Tabela 63

Indicatori redox de culoare cu potențialul normal și termenul $\frac{\Delta E}{\Delta p\mathrm{H}}$ corespunzător

Indicatorul	$E_0(p\mathrm{H}=0)$ în V	$\frac{\Delta E}{\Delta p\mathrm{H}}$	Observații
Benzidina	0,921	−0,060	până la $p\mathrm{H} = 3$
o-Tolidina	0,873	−0,060	idem
Roșu Wurster	0,751	−0,060	idem
2-6-Dibrom-fenol-indofenol	0,668	−0,060	până la $p\mathrm{H} = 8$
o-Clor-fenol-indofenol	0,663	−0,060	idem
o-Brom-fenol-indofenol	0,659	−0,060	idem
Fenol-indofenol	0,649	−0,060	idem
o-Crezol-indofenol	0,616	−0,060	idem
Albastru-toluilen	0,600	−0,085	până la $p\mathrm{H} = 2$
Timol-indofenol	0,592	−0,06	până la $p\mathrm{H} = 8$
Albastru-metilen	0,532	−0,09	până la $p\mathrm{H} = 5$
Indigo-tetrasulfonat	0,365	−0,06	până la $p\mathrm{H} = 6$
Indigo-trisulfonat	0,332	−0,06	idem
Indigo-disulfonat	0,291	−0,06	idem
Indigo-monosulfonat	0,262	−0,06	idem
Violetul Lauth	0,563	−0,09	până la $p\mathrm{H} = 5$
Violetul Lauth	0,135	−0,03	între $p\mathrm{H} = 5-10$

Tabela 64 cuprinde o serie de indicatori redox de culoare și indică schimbarea de culoare în forma redusă și în forma oxidată.

Tabela 64

Schimbarea de culoare a indicatorilor redox în forma redusă și în forma oxidată

Indicatorul	E_0 în V la $p\mathrm{H}=0$	Culoarea indicatorului		Modul de întrebuințare
		forma redusă I_{red}	forma oxidată I_{ox}	
Indigo-carmin	1,12	incolor	albastru	soluție apoasă 0,1%
Safranina T.	0,24	incolor	roșu	idem
Roșu-neutral	0,24	incolor	roșu	idem
Acid indigo-monosulfonic	0,26	incolor	albastru	idem
Fenosafranina	0,28	incolor	roșu	idem
Acid indigo-disulfonic	0,29	incolor	albastru roșiatic	idem
Acid indigo-trisulfonic	0,33	incolor	albastru roșiatic	idem
Acid indigo-tetrasulfonic	0,37	incolor	albastru roșiatic	idem

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 64 (continuare)

Indicatorul	E_0 în V la pH=0	Culoarea indicatorului		Modul de întrebuințare
		forma redusă I_{red}	forma oxidată I_{ox}	
Albastru Nil	0,41	incolor	albastru	idem
Albastru-metilen	0,53	incolor	albastru	idem
Acid 1-naftol-2-sulfo-indofenol	0,54	incolor	roșu	idem
Acid difenil-benzidin-sulfonic	0,58	galben deschis	violet	idem
2, 6-Dibrom-fenol-indofenol .	0,67	incolor	albastru	idem
Difenil-amina	0,70	incolor	albastru violet	soluție 0,5% în H_2SO_4 20%
Difenil-benzidina	0,70	incolor	albastru violet	idem
2, 4-Diamino-difenil-amina .	0,70	incolor	roșu	idem
Acid difenil-amino-sulfonic .	0,85	incolor	roșu-violet	Soluție apoasă 0,5%
p-nitro-fenil-amina	0,85	incolor	roșu-violet	soluție 0,5% în H_2SO_4 20%
o-Toluidina	0,87	incolor	albastru	idem
Benzidina	0,92	incolor	albastru	idem
Erioglaucina A	1,00	verde	roșu	soluție apoasă 0,1%
p-Nitro-difenil-amina	1,06	incolor	violet	soluție 0,5% în H_2SO_4 conc.
Acid N-fenil-antranilic. . . .	1,08	incolor	violet	soluție 0,1% în Na_2CO_3 1%
Acid *o*, *m*'-difenil-amino-carbonic	1,12	incolor	albastru violet	soluție 0,1% în H_2SO_4 conc.
Acid *o*, *o*-difenil-amino-carbonic	1,26	incolor	albastru violet	idem

2. Indicatorii redox reactivi ai ionilor. Indicatorii din această clasă sînt combinații complexe colorate ale unui cation cu un reactiv organic; cationul este un component al unui sistem redox reversibil. Modul de funcționare al acestor indicatori redox se poate reprezenta astfel:

$$[MeA_p]^{m+} - ne^- \rightleftharpoons Me^{(m+n)+} + pA$$

sau

$$[MeA_p]^{m+} - ne^- \rightleftharpoons [MeA_p]^{(m+n)+}$$

sau

$$[MeA_p]^{(m+n)+} + ne^- \rightleftharpoons Me^{m+} + pA.$$

În fond sistemul redox este:

$$Me^{(m+u)+} + ne^- \rightleftharpoons Me^{m+},$$

iar A este un reactiv pentru unul din ionii acestui sistem reversibil şi deci culoarea se schimbă după cum se modifică şi concentraţia ionului respectiv, din cauza variaţiei potenţialului soluţiei.

Cei mai cunoscuţi indicatori redox reactivi ai ionilor sînt următorii :

o-Fenantrolina feroasă (feroina) este o combinaţie complexă a *o*-fenantrolinei cu ionul feros : $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+}$; culoarea trece de la roşu (forma redusă), la albastru deschis (forma oxidată) pentru $E = 1{,}11$ V (în soluţie n de H_2SO_4), $E = 1{,}06$ (în soluţie $2n$ de HCl), $E = 1{,}13$ V (la pH $= 0{,}5$).

Se foloseşte o picătură dintr-o soluţie $2{,}5 \cdot 10^{-2}\ m$, pentru 100 ml lichid. Pentru a prepara soluţia indicatorului, se dizolvă 0,7 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ şi 1,5 g *o*-fenantrolină ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$), în 100 ml apă.

Nitro-fenantrolina feroasă $[Fe(C_{12}H_7O_2N_3)_3]^{2+}$ îşi schimbă culoarea de la roşu-violet (forma redusă), la albastru-verzui (forma oxidată) pentru $E = 1{,}30$ V (în soluţie n de H_2SO_4).

Soluţia indicatorului se prepară ca şi soluţia *o*-fenantrolinei feroase.

Dimetil-glioxima feroasă aminată $[Fe(C_4H_7O_2N_2)_2(NH_3)_2]^{2+}$. Culoarea trece de la roşu-rubiniu (forma redusă), la galben-brun (forma oxidată), la $E = 0{,}25$ V şi la pH $= 9$. Pentru 100 ml soluţie se folosesc 2—3 picături indicator, care se prepară astfel : la 4—5 ml soluţie alcoolică 1 % de dimetil-glioximă, se adaugă 1 ml soluţie $2 \cdot 10^{-2}\ m$ $FeSO_4$ şi 0,5 ml soluţie amoniac concentrat (25 %). Se păstrează în flacon bine închis evitîndu-se contactul cu aerul.

Soluţia de amidon sau de iodură-amidon poate fi considerată ca un indicator din această clasă. Amidonul formează cu iodul elementar în prezenţă de iodură un compus de forma : $[(C_6H_{10}O_5)_4J]_4\,KJ$ de culoare albastră. La titrarea soluţiei unui reducător cu un oxidant la un potenţial de 0,62 V (între pH $= 0 - 8$) reacţia $2J^- - 2e^- \rightleftharpoons J_2$ este suficient de mult deplasată spre dreapta pentru ca iodul rezultat să dea coloraţia albastră cu amidonul în prezenţa restului de KJ încă neoxidată. O dată ce potenţialul ajunge la 0,90 V (între pH $= 0 - 8$), reacţia este atît de mult deplasată spre dreapta, încît cantitatea de iodură rămasă în soluţie este insuficientă pentru ca iodul să poată forma compusul albastru cu amidonul. Astfel, dacă se admite că iniţial la $E = 0{,}60$ V, $[J^-] = 10^{-3}$, atunci

$$\text{la } E = 0{,}90 \text{ V}, \quad [J_2] = \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{10^{-3}}{2} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ şi prin urmare :}$$

$$0{,}90 = 0{,}62 + 0{,}029 \lg \frac{5 \cdot 10^{-4}}{[J^-]^2}, \text{ de unde } [J^-] = 3{,}32 \cdot 10^{-7},$$

deci concentraţia în J^- este desigur insuficientă pentru a se mai putea forma cantitatea necesară de compus albastru cu amidonul.

Aşadar intervalul de viraj al indicatorului amidon-iodură este între 0,62 V şi 0,90 V.

Pentru 100 ml soluţie se adaugă 5 ml soluţie apoasă 0,5 % de amidon şi 3—4 picături dintr-o soluţie $10^{-2}\ m$ de KJ.

Scanned with OKEN Scanner

Soluția de amidon se prepară în modul următor: se iau 5 g amidon și cu puțină apă se face o suspensie care se adaugă într-un litru de apă adusă la fierbere.

Se continuă fierberea pînă cînd soluția devine clară, după care se răcește și se filtrează. Se păstrează în sticle de 50—100 ml, pentru a fi utilizată mai repede, ca să nu prindă mucegai din cauza germenilor care intră o dată cu deschiderea sticlei.

Pentru a împiedica formarea mucegaiului, soluției de amidon i se adaugă puțină soluție 5 % KJ și apoi se alcalinizează ușor, sau i se adaugă 10 mg HgJ_2 (pentru un litru). Se mai poate stabiliza prin adaos de $AgNO_3$ (10^{-6} g/l) sau cu $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (10^{-3} g/l).

α-Nafto-flavona (două picături soluție alcoolică saturată pentru 100 ml lichid) cu iodul dă un compus de adsorbție colorat în albastru. Reacția este mai sensibilă decît cu amidonul.

3. Indicatorii redox turbidimetrici. Acești indicatori sînt în general compuși anorganici care se reduc la un anumit potențial pînă la forma elementară. De exemplu, tetroxidul de osmiu OsO_4 se reduce pînă la osmiu metalic negru la un potențial de 0,83 V, după următoarea reacție:

$$OsO_4 + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Os + 4H_2O, \quad E_0 = 0{,}83 \text{ V}.$$

Clorura aurică se reduce de asemenea pînă la aur elementar roșu-purpuriu, după reacția: $Au^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Au$, la $E_0 = 1{,}42$ V.

Acidul selenios se reduce la seleniu elementar de culoare roșie, după reacția:

$$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se + 3H_2O, \quad E_0 = 0{,}74 \text{ V}.$$

Se folosește și seleniul elementar ca indicator redox la titrarea reducătorilor. În acest scop, soluției reducătorului care urmează a se titra cu un oxidant (de exemplu AsO_3^{3-} cu $KBrO_3$) i se adaugă cîteva picături dintr-o soluție de H_2SeO_3: apare seleniul elementar sub forma unei suspensii de culoare roșie.

La sfîrșitul titrării soluția se decolorează datorită oxidării excesului de acid selenios după reacția:

$$3Se + 2BrO_3^- + 3H_2O = 3H_2SeO_3 + 2Br^-.$$

4. Indicatorii redox fluorescenți. Indicatorii din această clasă își schimbă fluorescența în funcție de potențial și se folosesc mai ales în soluții colorate, acolo unde ceilalți indicatori redox nu se pot utiliza. Se lucrează la lumină ultravioletă; este necesar ca soluția ce se titrează să nu aibă o fluorescență proprie, care să o acopere pe aceea a indicatorului la sfîrșitul titrării.

Se dau ca exemplu cîțiva indicatori din această clasă:

Rodamina B se folosește în iodometrie, bromometrie și permanganometrie. La apariția iodului liber, fluorescența indicatorului dispare și apare

după ce iodul a fost redus la J^-. În prezența bromului, fluorescența roșie dispare, dar nu mai reapare la dispariția bromului, prin reducerea la Br^-.

În prezență de permanganat, fluorescența roșie trece la fluorescență verde.

Fluoresceina se folosește (în soluție 0,1% sarea de sodiu în apă) în bromometrie și bromatometrie; în prezența bromului, fluorescența verzuie trece în fluorescență brun-roșiatică.

α-Nafto-flavona se folosește în iodometrie, bromometrie și bromatometrie (soluție 0,2% în alcool, 2—3 picături). În prezența iodului și a bromului liber, fluorescența puternic albastră dispare. În iodometrie se poate folosi la titrări în soluții colorate, ceea ce prezintă un avantaj față de soluția de amidon.

5. Indicatorii redox ireversibili. Condiția reversibilității de funcționare a indicatorilor este în general ușor de îndeplinit în cazul titrimetriei prin neutralizarea prin precipitare și prin complexare. În cazul titrimetriei redox, unde foarte multe reacții necesită o energie de activare apreciabilă, condiția reversibilității cu viteză mare este uneori mai greu de îndeplinit.

Din aceste motive, singurul capitol al titrimetriei în care se face apel la indicatori ireversibili, este cel al volumetriei prin reacții redox. În practica analitică se folosesc o serie de asemenea indicatori ca: metiloranjul, roșu-metil, indigo-carminul etc. Pentru explicarea mecanismului de funcționare a acestor indicatori, se consideră reacția următoare:

$$3Me^{3+} + BrO_3^- + 6H^+ = 3Me^{5+} + Br^- + 3H_2O, \qquad (1)$$

($Me^{3+} = Sb^{3+}$, As^{3+}, dar poate fi și un alt cation oxidabil, de exemplu Tl^+).

Titrarea se face în prezența unuia din indicatorii mai sus amintiți în mediu de HCl.

Reacția globală se petrece în mai multe etape. La începutul titrării are loc oxidarea Me^{3+} direct de către bromat:

$$3Me^{3+} + BrO_3^- + 6H^+ = 3Me^{5+} + Br^- + 3H_2O. \qquad (2)$$

Bromura formată, din reacția (2), reacționează cu BrO_3^-, punînd brom elementar în libertate:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O \qquad (3)$$

și bromul elementar oxidează Me^{3+} la Me^{5+}:

$$Br_2 + Me^{3+} = 2Br^- + Me^{5+}. \qquad (4)$$

Bromul elementar rezultat poate oxida ireversibil și indicatorul conform următoarei scheme:

$$\text{Indicator colorat} + Br_2 = \text{Indicator decolorat}. \qquad (5)$$

Exactitatea titrării depinde de raportul vitezelor reacțiilor (4) și (5). Deoarece viteza reacției (4) este mare, exactitatea titrării depinde de viteza reacției (5). Dacă condițiile sînt de așa natură încît viteza reacției (5) este destul de mare, totuși mult mai mică decît viteza reacției (4), indicatorul își va schimba culoarea înaintea punctului de echivalență. În alte condiții, cînd viteza de schimbare a culorii este foarte mică, ar fi necesară adăugarea unui exces de bromat (brom) pînă la decolorarea indicatorului și eroarea de titrare va fi în plus.

În general, viteza reacției de schimbare a culorii indicatorului depinde de $[H^+]$, de $[Br_2]$ și de $[Br^-]$, deci și exactitatea titrării depinde de acești factori.

În concluzie mecanismul funcționării acestor indicatori este în legătură cu vitezele celor două reacții amintite : aceea de oxidare a cationului Me^{n+} (viteză mare) și aceea de oxidare ireversibilă (viteză mică) a indicatorului cu același oxidant (C. Liteanu și I. Máthé).

6. Indicarea sfîrșitului titrării (în titrimetria redox) fără consum de reactiv (C. Liteanu). S-a arătat că indicatorii redox trebuie să fie suficient de sensibili, deci să nu consume decît cantități minime de reactiv în vederea transformării lor. Mai ales la titrarea unei cantități mici de substanță, consumul de reactiv necesar transformării vizibile a indicatorului poate aduce erori în analiză, dacă indicatorul este puțin sensibil.

Pentru a înțelege modul de funcționare a unui indicator care nu consumă reactiv, se consideră cazul acidului selenios (al seleniților) la titrarea :

$$3Sb^{3+} + BrO_3^- + 6H^+ = 3Sb^{5+} + Br^- + 3H_2O. \qquad (1)$$

Prin adaosul de H_2SeO_3 în soluția clorhidrică de Sb^{3+}, are loc următoarea reacție :

$$2Sb^{3+} + H_2SeO_3 + 4H^+ = 2Sb^{5+} + Se + 3H_2O \qquad (2)$$

o dată cu colorarea în roșu a soluției, datorită seleniului elementar. Pentru fiecare atom de Se ce apare, s-au oxidat patru echivalenți de Sb^{3+}.

După ce tot Sb^{3+} rămas a fost oxidat cu BrO_3^- la Sb^{5+} [reacția (1)], are loc următoarea reacție care corespunde virajului indicatorului (decolorarea soluției).

$$3Se + 2BrO_3^- + 3H_2O = 3H_2SeO_3 + 2Br^- \qquad (3)$$

Pentru fiecare atom de Se se consumă patru echivalenți de BrO_3^- care altfel ar fi fost consumați de cei patru echivalenți de Sb^{3+}. Cantitatea de BrO_3^-, necesară virajului indicatorului ($Se \rightarrow SeO_3^{2-}$), nu este în plus

față de Sb^{3+}, ci echivalentă tocmai cu Sb^{3+}, care a cauzat prima transformare a substanței indicatoare (SeO_3^{2-}). Rezultă deci că, pentru a nu se consuma reactiv în vederea virajului final al indicatorilor, trebuie să se folosească substanțe care să fie în forma oxidată dacă substanța ce se titrează este redusă (SeO_3^{2-} față de Sb^{3+}), sau să fie în forma redusă dacă substanța care se titrează este oxidată. Acești indicatori suferă deci două transformări inverse, una la începutul titrării cînd se adaugă în soluție și a doua la sfîrșitul titrării.

Acest principiu de indicare a sfîrșitului titrării fără consum de reactiv poate fi aplicat în toate domeniile volumetriei. Astfel, la titrarea acizilor cu baze pînă la $pH \approx 9$, de exemplu în prezență de fenolftaleină se va folosi fenolftaleinat de sodiu, roșu. La început, are loc reacția $NaI + H^+ = HI + Na^+$ (prima transformare a indicatorului, decolorarea în acest caz). La sfîrșitul titrării are loc următoarea reacție : $HI + NaOH = NaI + H_2O$ (a doua transformare a indicatorului, colorarea în roșu în acest caz).

(Între timp a avut loc reacția $HA + NaOH = NaA + H_2O$.)

Pentru ca indicarea sfîrșitului titrării să aibă loc într-adevăr fără consum de reactiv, este necesar ca la sfîrșitul titrării să se adauge reactiv pînă cînd colorația soluției nu se mai intensifică, deci pînă cînd tot indicatorul din forma HI (formă ce se obține după prima transformare) este trecut în forma NaI (în aceeași cantitate cu aceea care a participat la prima transformare).

s. Alegerea indicatorului la titrarea redox

Pentru titrarea redox, indicatorul se va alege astfel încît potențialul de apariție a culorii să fie cît mai aproape de potențialul de echivalență.

Se va căuta un indicator al cărui interval de viraj să fie cuprins între valorile potențialelor din jurul punctului de echivalență, în funcție de eroarea admisă, sau ca una dintre limitele intervalului de viraj să fie cuprinsă cît mai în interiorul acestui interval de potențial din jurul punctului de echivalență.

Dacă nu există un asemenea indicator, atunci se folosește acela care are schimbarea de culoare cît mai apropiată de potențialul de echivalență în titrarea respectivă, calculîndu-se totodată și eroarea de titrare corespunzătoare.

În titrările redox se știe că dacă $m \neq n$, adică în cazul titrărilor redox nesimetrice $\Delta E_{(100+\epsilon)\%} \neq \Delta E_{(100-\epsilon)\%}$. În acest caz, dacă nu există un indicator care să-și schimbe culoarea chiar la potențialul de echivalență (caz teoretic), se va alege desigur un indicator al cărui potențial de

schimbare a culorii este de acea parte a punctului de echivalență, unde ΔE are valori mai mari (v. p. 239). În caz contrar, se pot comite erori mari. Aceste considerații rezultă din figura 40.

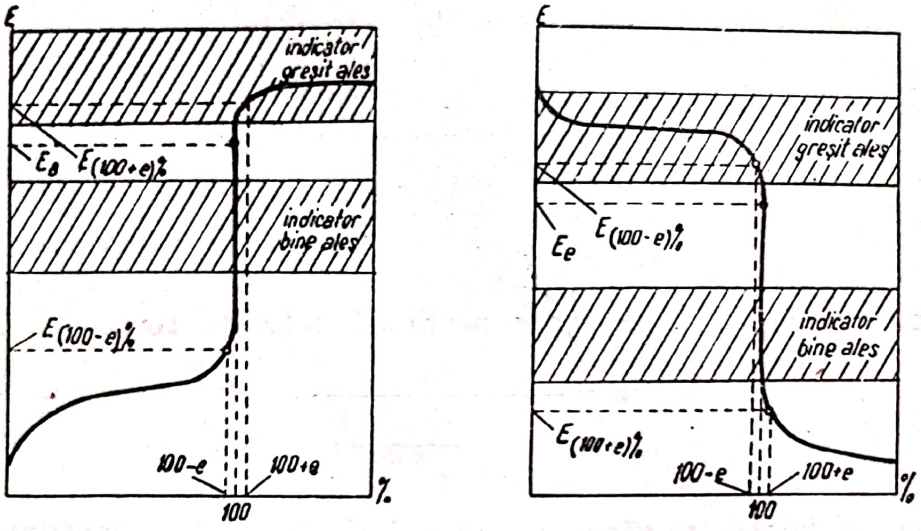


Fig. 40. Alegerea indicatorului în cazul titrărilor redox nesimetrice ($m \neq n$).

t. Eroarea de titrare în titrimetria redox

Așa cum s-a mai precizat la capitolul volumetriei prin neutralizare, prin eroarea de titrare se înțelege eroarea datorită schimbării de culoare a indicatorului la un alt potențial decît potențialul de echivalență.

1. Titrarea reducătorilor. Astfel, dacă se titrează un reducător red_2 cu un oxidant ox_1 în prezența unui indicator care-și schimbă culoarea la un potențial E_i mai mic decît potențialul de echivalență E_e (înaintea punctului de echivalență), deci $E_i < E_e$, concentrația red_2 la acest potențial se va calcula plecînd de la formula:

$$E_i = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]},$$

de unde:

$$\frac{[ox_2]}{[red_2]} = 10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0{,}058}}.$$

În cazul cînd concentrația inițială a reducătorului red_2 se notează cu c_2 și la potențialul E_i cu a, atunci dacă la începutul titrării volumul era V_1,

iar la sfîrşitul titrării V_2, la acest potenţial : $[ox_1] = \frac{V_1 c_2}{V_2} - a$ şi $[red_2] = a$, adică :

$$\frac{\frac{V_1 c_2}{V_2} - a}{a} = 10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0,058}},$$

de unde :

$$a = \frac{V_1 c_2}{V_2\left(1 + 10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0,058}}\right)} = [red_1]_{titrabil}.$$

Deoarece $E_i > E_{0_2}$, se poate neglija 1 faţă de $10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0,058}}$ şi atunci :

$$a = \frac{V_1 c_2}{V_2 \cdot 10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0,058}}}.$$

Dacă iniţial red_2 se găsea în volumul V_1 de soluţie, cantitatea sa era deci de $\frac{c_2 V_1}{1000}$ moli ; la sfîrşitul titrării, deci cînd indicatorul îşi schimbă culoarea, $[red_2]_{titrabil} = a$ şi se găseşte în volumul V_2, astfel încît cantitatea va fi $\frac{a V_2}{1000}$ moli şi care raportată la cantitatea iniţială de $\frac{c_2 V_1}{1000}$ moli reprezintă o eroare de titrare de :

$E.T. = -100 \frac{a V_2}{C_2 V_1}$ % ; înlocuind pe a cu valoarea sa, eroarea de titrare va fi :

$$E.T. = -100\left(\frac{1}{10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0,058}}}\right)\%,$$

în care :

E_{0_2} este potenţialul normal al sistemului al cărui reducător se titrează cu un oxidant ;
m — numărul de electroni pe care-i schimbă acest sistem ;
V_1 — volumul soluţiei înainte de titrare ;
V_2 — volumul soluţiei la sfîrşitul titrării.

Cu ajutorul acestei formule se poate calcula eroarea de titrare la titrarea reducătorilor cu oxidanţi, dacă indicatorul îşi schimbă culoarea la un potenţial E_i mai mic decît potenţialul la echivalenţă.

Astfel, de exemplu, la titrarea Fe^{2+} cu Ce^{4+}, potenţialul la echivalenţă are valoarea :

$$E_e = \frac{0,78 + 1,44}{2} = 1,11 \text{ V}$$

Scanned with OKEN Scanner

(pentru sistemul $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$, $E_0 = 0{,}78$ V în soluție n de H_2SO_4, și pentru sistemul $Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$, $E_0 = 1{,}44$ V în soluție n de H_2SO_4), și dacă se alege un indicator care-și schimbă culoarea la $E_i = 0{,}90$ V (benzidină) și înainte de titrare $[Fe^{2+}] = 10^{-1}$, iar volumul soluției era de 50 ml și la sfîrșitul titrării de 70 ml, atunci eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\left(\frac{1}{10^{\frac{0{,}90-0{,}78}{0{,}058}}}\right) = -0{,}85\,\%.$$

Dacă indicatorul își schimbă culoarea după punctul de echivalență, deci $E_i > E_e$, pentru a calcula concentrația excesului de ox_1, se folosește formula:

$$E_i = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{p}\lg\frac{[ox_1]}{[red_1]},$$

de unde:

$$\frac{[ox_1]}{[red_1]} = 19^{\frac{p(E_i-E_{0_1})}{0{,}058}},$$

adică:

$$[ox_1] = [red_1]\cdot 10^{\frac{p(E_i-E_{0_1})}{0{,}058}}.$$

Se notează cu c_1 concentrația soluției cu care se titrează, V_1 volumul inițial, V_2 volumul final și cu c_2 concentrația inițială a red_2.

Din reacția: $p\ red_2 + m\ ox_1 \rightleftharpoons p\ ox_2 + m\ red_1$, rezultă că la punctul de echivalență, $p[red_1] = m[ox_2]$, deci $red_1 = \frac{m}{p}[ox_2]$, iar $ox_2 = \frac{V_1c_2}{V_2}$. După înlocuire, se obține:

$$[ox_1] = \frac{m\cdot V_1c_2}{p\cdot V_2}\cdot 10^{\frac{p(E_i-E_{0_1})}{0{,}058}},$$

adică:

$$\frac{m\cdot V_1c_2}{p\cdot 1\,000}\cdot 10^{\frac{p(E_i-E_{0_1})}{0{,}058}}\ \text{moli},$$

respectiv:

$$\frac{m\cdot V_1c_2}{1\,000}\cdot 10^{\frac{p(E_i-E_{0_1})}{0{,}058}}\ \text{vali},$$

Scanned with OKEN Scanner

cantitate care raportată la $\frac{mV_1c_2}{1\,000}$ vali din $[red_2]$ cît se găsesc inițial reprezintă o eroare de titrare de:

$$E.T. = 100 \cdot \left(10^{\frac{p(E_i - E_{0_1})}{0,058}}\right) \%,$$

în care E_{0_1} este potențialul normal al sistemului cu al cărui oxidant se titrează reducătorul red_2.

Astfel, dacă la titrarea $Fe^{2+} + Ce^{4+}$, $E_i = 1,26$,

$$E.T. = +100 \cdot 10^{\frac{1(1,26-1,44)}{0,058}} = 7,89 \cdot 10^{-2} \%.$$

2. Titrarea oxidanților. Pentru titrarea unui oxidant ox_1 cu soluția unui reducător red_2 în prezența unui indicator care-și schimbă culoarea la un potențial E_i, mai mare decît potențialul de echivalență, rezultă:

$$E_i = E_{0_1} + \frac{0,058}{p} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]},$$

de unde:

$$\frac{[ox_1]}{[red_1]} = 10^{\frac{p(E_i - E_{0_1})}{0,058}}.$$

Notînd cu c_1 concentrația inițială a oxidantului ox_1 care la începutul titrării se găsea în volumul V_1 și la sfîrșitul titrării în volumul V_2 și cu a concentrația sa la potențialul E_i se obține:

$$[red_1] = \frac{V_1c_1}{V_2} - a,$$

deci:

$$\frac{a}{\frac{V_1c_2}{V_2} - a} = 10^{\frac{p(E_i - E_{0_1})}{0,058}},$$

de unde:

$$a = \frac{V_1c_1 \cdot 10^{\frac{p(E_i - E_{0_1})}{0,058}}}{V_2\left(1 + 10^{\frac{p(E_i - E_{0_1})}{0,058}}\right)}.$$

Deoarece $E_i < E_{0_1}$, se neglijează termenul $10^{\frac{p(E_i-E_{0_1})}{0,058}}$ față de 1, și atunci pentru a se obține

$$a = \frac{V_1 c_2 \cdot 10^{\frac{p(E_i-E_{0_1})}{0,058}}}{V_2},$$

adică în V_2 ml sînt

$$\frac{V_1 c_1 \cdot 10^{\frac{p(E_i-E_{0_1})}{0,058}}}{1\,000} \text{ moli},$$

cantitate care, raportată la cantitatea de $\frac{V_1 c_1}{1\,000}$ moli de ox_2 cît era inițial, dă o eroare de titrare de:

$$E.T. = -100\left(10^{\frac{p(E_i-E_{0_1})}{0,058}}\right)\%,$$

în care:

E_{0_1} este potențialul normal al sistemului al cărui oxidant se titrează;

m — numărul de electroni pe care-i schimbă acest sistem.

Astfel, dacă la titrarea Fe^{3+} cu Sn^{2+}, la care punctul de echivalență este la $E = \frac{0,67 + 2 \cdot 0,15}{3} = 0,323$ V, se folosește un indicator care-și schimbă culoarea la $E_i = 0,41$ V (albastru Nil) și dacă $V_1 = 50$ ml, iar $V_2 = 75$ ml, atunci, întrucît pentru sistemul $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$, $E_0 = 0,67$ V (în soluție n de HCl), $m = 1$, iar pentru sistemul: $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$, $E_0 = 15$ V (în soluție n de HCl), $p = 2$, eroarea de titrare este:

$$E.T. = -100\left(10^{\frac{0,41-0,67}{0,058}}\right) = 3,29 \cdot 10^{-3}\%.$$

Dacă indicatorul își schimbă culoarea după punctul de echivalență, deci $E_i < E_e$, pentru a calcula concentrația excesului de red_2, se folosește formula:

$$E_i = E_{0_2} + \frac{0,058}{m} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]},$$

de unde:

$$\frac{[ox_2]}{[red_2]} = 10^{\frac{m(E_i-E_{0_2})}{0,058}},$$

adică:

$$[red_2] = \frac{[ox_2]}{10^{\frac{m(E_i-E_{0_2})}{0,058}}}.$$

Se notează cu c_2 concentrația soluției cu care se titrează, V_1 volumul inițial, V_2 volumul final și cu c_1 concentrația inițială a ox_1.

Din reacția $p\ red_2 + m\ ox_1 \rightleftharpoons p\ ox_2 + m\ red_1$, rezultă că la punctul de echivalență, $p\ [red_1] = m\ [ox_2]$, deci $[ox_2] = \frac{p}{m}[red_1] = \frac{p \cdot V_1 c_1}{m \cdot V_2}$. După înlocuire, se obține :

$$[red_2] = \frac{p \cdot V_1 c_1}{mV_2 \cdot 10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0,058}}},$$

adică :

$$\frac{p \cdot V_1 c_1}{m \cdot 1\,000 \cdot 10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0,058}}} \text{ moli,}$$

respectiv :

$$\frac{p \cdot V_1 c_1}{1\,000 \cdot 10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0,058}}} \text{ vali,}$$

cantitate care, raportată la cantitatea de $\frac{pV_1c_1}{1\,000}$ moli din ox_1, cît se găsea inițial, reprezintă o eroare de titrare de :

$$E.T. = +100 \frac{1}{10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0,058}}} \%.$$

Astfel, dacă la titrarea $Fe^{3+} + Sn^{2+}$, $E_i = 0,24$ V :

$$E.T. = +100 \frac{1}{10^{\frac{2(0,24-0,15)}{0.058}}} = 7,87 \cdot 10^{-2}\%.$$

u. Despre *r*H

Însușirile oxido-reducătoare ale unui sistem se mai pot exprima alătur de E (potențial) și printr-o altă mărime, denumită *r*H. Pentru a defin această mărime, se consideră, de exemplu, următorul sistem redox :

$$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$$

Să presupunem că acest sistem se află în echilibru cu sistemul $H_2 - 2e^- \rightleftharpoons 2H^+$, respectiv că schimbul de electroni are loc între cele două sisteme. În acest caz :

$$2Cu^{2+} + H_2 \rightleftharpoons 2\ Cu^+ + 2H^+.$$

La stabilirea echilibrului, potențialul E corespunzător celor două sisteme va fi egal și deci:

$$E = E_{0Cu} + 0{,}058 \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{+}]} = E_{0H_2} + 0{,}029 \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

(la 20°C), adică:

$$E = E_{0H_2} + 0{,}029 \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}};$$

cum prin definiție $E_{0H_2} = 0$ pentru $P = 1$ at și $[H^+] = 1$ (electrod normal de hidrogen), rezultă:

$$E = 0{,}029 \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} = 0{,}058 \lg [H^+] - 0{,}029 \lg P_{H_2}.$$

Dacă se trece la pH și prin definiție se scrie $-\lg P_{H_2} = r$H, se obține

$$E = 0{,}029\, r\mathrm{H} - 0{,}058\, p\mathrm{H},$$

respectiv:

$$r\mathrm{H} = \frac{E + 0{,}058\, p\mathrm{H}}{0{,}029}.$$

Pentru pH $= 0$, rH $= \frac{E}{0{,}029}$. Așadar, rH-ul se definește prin analogie cu pH-ul, ca fiind logaritmul zecimal cu semn schimbat al presiunii fictive a hidrogenului la un electrod indiferent (Pt), cufundat într-o soluție redox.

După cum se vede din formula de mai sus, rH-ul depinde de pH și pentru a-i calcula valoarea va trebui să se determine atît potențialul E (volți), pe care-l va avea electrodul indicator (Pt) cufundat în soluția redox considerată, cît și pH-ul acelei soluții.

Dacă, de exemplu, potențialul unei soluții care conține ioni Fe^{3+} și Fe^{2+} este 0,63 V și are pH $= 0$, atunci $r\mathrm{H} = \frac{0{,}63}{0{,}029} = 21{,}72$; aceeași soluție, dar cu pH $= 1{,}00$, va avea $r\mathrm{H} = \frac{0{,}63 + 0{,}058}{0{,}029} = 23{,}45$ etc.

Mărimea rH poate să fie luată în considerare, mai ales dacă sistemul considerat are potențialul redox independent de pH. În acest caz evident și rH va fi independent de pH.

v. Despre exponentul redox pOx

Pentru a caracteriza însușirile redox ale unui sistem oarecare, I. G. Murgulescu introduce (1948) o nouă mărime, aceea de exponent redox, notat cu pOx.

Scanned with OKEN Scanner

Cu ajutorul acestei noi mărimi, însuşirile redox ale diferitelor sisteme se exprimă într-un mod sugestiv, mai ales în ceea ce priveşte titrarea redox şi comportarea indicatorilor redox.

Pentru a defini această noţiune, se consideră următoarele sisteme în echilibru :

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

şi

$$1/2H_2 - e^- \rightleftharpoons H^+.$$

La echilibru :

$$Fe^{3+} + 1/2\ H_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + H^+.$$

Constanta de echilibru K_{Ox} a acestei reacţii de oxidoreducere ia denumirea de constantă redox şi, aplicînd legea acţiunii maselor, se poate scrie :

$$K_{Ox} = \frac{[Fe^{2+}][H^+]}{[Fe^{3+}]\,P_{H_2}^{1/2}},$$

deoarece pentru $[H_2]$ se poate lua valoarea P_{H_2}.

$$\text{Pentru } [H^+] = 1 \text{ şi } P = 1 \text{ at. } K_{Ox} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}.$$

Se observă că dacă raportul $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ se va schimba (de exemplu la titrare), atunci se va schimba şi raportul $\frac{P_{H_2}^{1/2}}{[H^+]}$. Aşadar, proprietăţile oxidimetrice ale sistemului $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ se pot caracteriza prin rapoturl $\frac{P_{H_2}^{1/2}}{[H^+]}$, care este legat de acest sistem şi a cărui valoare este deci o măsură a intensităţii redox a sistemului $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$.

Se numeşte *exponent redox* pOx, logaritmul zecimal cu semn schimbat al raportului $\frac{P_{H_2}^{1/2}}{[H^+]}$ subordonat sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} şi în general sistemului ox/red, deci prin definiţie $p\text{Ox} = -\lg \frac{P_{H_2}^{1/2}}{[H^+]}$.

Constanta redox (K_{Ox}) se va putea scrie şi în forma următoare :

$$K_{Ox} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} 10^{p\text{Ox}}, \text{ de unde}$$

$$p\text{Ox} = \left[\lg K_{Ox} + \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right].$$

Pentru un sistem care schimbă n electroni:

$$ox + \frac{n}{2} H_2 \rightleftharpoons red + nH^+$$

și, notînd $\lg K_{Ox} = pK_{Ox}$ se obține pentru expresia generală a exponentului redox forma următoare:

$$pOx = \frac{1}{n}\left[pK_{Ox} + \lg \frac{[ox]}{[red]} \right],$$

pK_{Ox} se numește *exponent oximetric*.

Pentru a putea calcula exponentul redox pOx, trebuie să fie cunoscut K_{Ox} și raportul $\frac{[ox]}{[red]}$, corespunzător unui sistem redox oarecare.

Pentru a calcula K_{Ox}, se scrie valoarea potențialului redox pentru ambele sisteme (în cazul concret considerat la început). Cum la echilibru ambele sisteme vor avea potențialele egale:

$$E = E_{0Fe} + 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_{0H_2} + 0{,}058 \lg \frac{[H^+]}{P_{H_2}^{1/2}},$$

adică:

$$E_{0Fe} + 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_{0H_2} + 0{,}058 \lg \frac{[H^+]}{P_{H_2}^{1/4}};$$

$$E_{0Fe} - E_{0H_2} = 0{,}058 \lg \frac{[H^+]}{P_{H_2}^{1/2}} - 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{+2}]} =$$

$$= 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} \cdot \frac{[H^+]}{P_{H_2}^{1/2}}.$$

Cum prin definiție $E_{0H} = 0$, efectuînd înlocuirile necesare, rezultă:

$$K_{Ox} = 10^{\frac{E_{0Fe}}{0{,}058}}, \text{ respectiv } pK_{Ox} = \frac{E_{0Fe}}{0{,}058}.$$

Pentru un sistem care schimbă n electroni, rezultă în mod evident:

$$K_{Ox} = 10^{\frac{nE_0}{0{,}058}}, \text{ respectiv } pK_{Ox} = \frac{nE_0}{0{,}058}.$$

Pentru o soluţie în care [ox] = [red], din expresia generală a exponentului redox (v. mai înainte) se vede că $pOx = \frac{1}{n} pK_{Ox} = \frac{1}{n} \cdot \frac{nE_0}{0,058} = \frac{E_0}{0,058}$.

Prin analogie cu potenţialul normal E_0, care se defineşte în mod analog, valoarea exponentului redox pentru cazul cînd [ox] = [red] se va numi *exponent redox normal*, se va nota cu pOx_0, şi deci $pOx_0 = \frac{E_0}{0,058}$ (pentru 20 °C).

În tabela 65 se indică valorile K_{Ox}, pK_{Ox} şi pOx_0, pentru o serie de sisteme redox la 20 °C.

Tabela 65

Valorile K_{Ox}, pK_{Ox} şi pOx_2 pentru o serie de sisteme redox la 20 °C

Sistemul	ne^-	E_0	K_{Ox}	pK_{Ox}	pOx_0	Observaţii
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	1	1,842	$5,25 \cdot 10^{31}$	31,72	31,72	
$MnO^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	5	1,50	$2,10^{129}$	129,30	25,86	
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1	1,60	$6,03 \cdot 10^{27}$	27,78	27,78	ca azotat ca sulfat în HCl n
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1	1,44	$6,61 \cdot 10^{24}$	24,82	24,82	
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2-}$	1	0,78	$2,82 \cdot 10^{13}$	13,45	13,45	
$J_3^- 2e^- \rightleftharpoons 3J^-$	2	0,536	$3,02 \cdot 10^{18}$	18,48	9,24	
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	1	0,167	$7,59 \cdot 10^2$	2,88	2,88	
$Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$	1	0,03	$3,29 \cdot 10$	0,52	0,52	
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	1	−0,41	$8,51 \cdot 10^{-8}$	− 7,07	− 7,07	
$[Sn(OH)_6]^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons [Sn(OH)_4]^{2-} + 2OH^-$	2	−0,97	$3,63 \cdot 10^{-4}$	−33,44	−16,72	

1. Curba de titrare. Pentru a arăta modul de calcul al curbei de titrare redox cu ajutorul exponentului redox, se va considera de asemenea cazul titrării Fe^{2+} cu Ce^{4+} în soluţie de H_2SO_4 n (reducător cu un oxidant).

Pînă la punctul de echivalenţă va trebui luat în considerare sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} deci $pOx = pK_{Ox_{Fe}} + \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$.

Scanned with OKEN Scanner

La punctul de echivalență vor trebui luate în considerare ambele sisteme, deci și sistemul Ce^{4+}/Ce^{3+}, deoarece :

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+} \text{ și deci}$$

$$K = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = \frac{K_{Ox_{Ce}}}{K_{Ox_{Fe}}}.$$

La punctul de echivalență, $[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$ și $[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$ și prin urmare :

$$\frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} = \frac{[Ce^{3+}]^2}{[Ce^{4+}]^2} = \frac{K_{Ox_{Ce}}}{K_{Ox_{Fe}}},$$

sau

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = \sqrt{\frac{K_{Ox_{Ce}}}{K_{Ox_{Fe}}}},$$

$$\text{respectiv } \lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \lg\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = \frac{1}{2}(pK_{Ox_{Ce}} - pK_{Ox_{Fe}}).$$

În cazul cu totul general al titrării unui reducător red_2 cu soluția unui oxidant ox_1 după reacția : $m\ ox_1 + p\ red_2 \rightleftharpoons m\ red_1 + p\ ox_2$, cînd sistemul $ox_1 + pe^- \rightleftharpoons red_1$ schimbă p electroni, iar sistemul $ox_2 + me^- \rightleftharpoons red_2$ schimbă m electroni, la punctul de echivalență :

$$\lg\frac{[ox_1]}{[red_1]} = \lg\frac{[red_2]}{[ox_2]} =$$

$$= \frac{1}{m+p}(m \cdot pK_{Ox_1} - p \cdot pK_{Ox_2}).$$

După punctul de echivalență, se va considera sistemul Ce^{4+}/Ce^{3+} și deci :

$$p\text{Ox} = pK_{Ox_{Ce}} + \lg\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}.$$

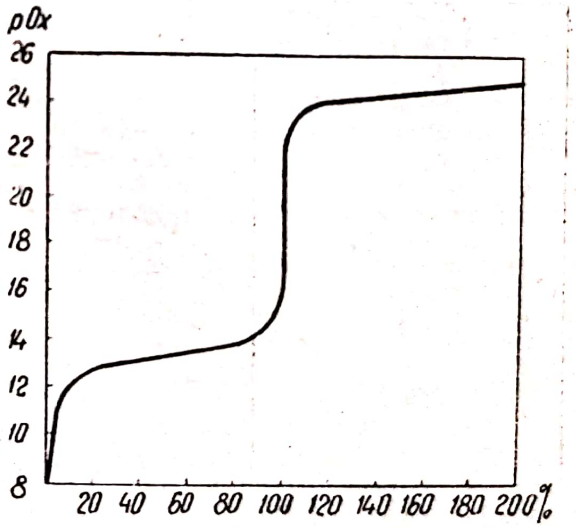


Fig. 41. Curba pOx de titrare a unei sări feroase cu soluție cerică.

În tabela 66 sînt cuprinse valorile pOx pentru diferitele momente ale titrării.

În figura 41 este reprezentată grafic această titrare.

În tabela 67 sînt cuprinse valorile pOx pentru diferite momente ale titrării Fe^{3+} cu Sn^{2+}. Pentru calculul valorii pOx la punctul de echivalență va trebui să se calculeze mai întîi raportul $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$.

Tabela 66

Valorile pOx pentru diferitele momente ale titrării soluției Fe^{2+} cu soluția Ce^{4+}

Soluție Ce^{4+} adăugată, în %	$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$	pOx	Observații
10	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	12,46	
20	$2{,}50 \cdot 10^{-1}$	12,85	
50	1	13,45	
90	9,01	14,40	
99	99	15,45	
99,9	10^3	16,45	Pentru eroare de $\pm 0{,}1\%$, $\Delta p\text{Ox} = 5{,}37$
100	$4{,}95 \cdot 10^5$	19,14	
Exces de Ce^{4+}	$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$		Pentru eroare de $\pm 1\%$, $\Delta p\text{Ox} = 7{,}37$
0,1	10^{-3}	21,82	
1	10^{-2}	22,82	
50	$5 \cdot 10^{-1}$	24,52	
100	1	24,82	

Tabela 67

Valorile pOx pentru diferite momente ale titrării soluției Fe^{3+} cu soluție Sn^{2+}

Soluție Sn^{2+} adăugată, în %	$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$	pOx	Observații
10	9	12,55	
20	4	12,15	
50	1	11,55	
90	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	10,60	
99	$1{,}01 \cdot 10^{-2}$	9,55	
99,9	10^{-3}	8,55	Pentru eroare de $\pm 0{,}1\%$, $\Delta p\text{Ox} = 4{,}46$
100	$1{,}05 \cdot 10^{-6}$	5,57	
Exces de Sn^{2+}	$\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$		Pentru eroare de $\pm 1\%$, $\Delta p\text{Ox} = 5{,}96$
0,1	10^3	4,09	
1	10^2	3,59	
10	10	3,09	
50	2	2,74	
100	1	2,59	

Considerînd cazul cu totul general al titrării unui oxidant ox_1 cu soluția unui reducător red_2, după reacția :

$$m\ ox_1 + p\ red_2 \rightleftarrows m\ red_1 + p\ ox_2$$

cele două sisteme care participă la reacție fiind : $ox_1 + pe^- \rightleftarrows red_1$ care schimbă p electroni și sistemul : $ox_2 + me^- \rightleftarrows red_2$, care schimbă m electroni la punctul de echivalență :

$$\lg \frac{[ox_1]}{[red_1]} = \lg \frac{[red_2]}{[ox_2]} = \frac{1}{m+p}\,(p \cdot pK_{Ox_2} - m \cdot pK_{Ox_1}).$$

În cazul considerat,

$$\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}=\frac{1}{3}(5{,}17-2\cdot 11{,}55)=-5{,}98 \text{ și deci } \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}=1{,}05\cdot 10^{-6}.$$

În figura 42 este reprezentată grafic această titrare.

Curba de titrare redox se reprezintă deci cu ajutorul unor mărimi (pOx) asemănătoare cu cele (pH) de la curba de titrare prin neutralizare.

2. Indicatori redox. Pentru utilizarea cu succes a indicatorilor în titrimetria redox, în cazul cînd mersul titrării se reprezintă în modul sugestiv arătat, bineînțeles că și funcționarea indicatorilor redox trebuie să fie exprimată în același mod.

Indicatorii redox sînt sisteme oxido-reducătoare, deci și acestor sisteme li se pot calcula K_{Ox}, pK_{Ox} și pK_{Ox_0}, respectiv ΔpOx pentru acele momente ale transformării lor cuprinse între limitele care se consideră a corespunde intervalului de viraj. Așadar, pentru un indicator redox :

$$I_{Ox}+ne^-\rightleftharpoons I_{red}, \text{ respectiv}$$

$$I_{Ox}+\frac{n}{2}H_2\rightleftharpoons I_{red}+nH^+$$

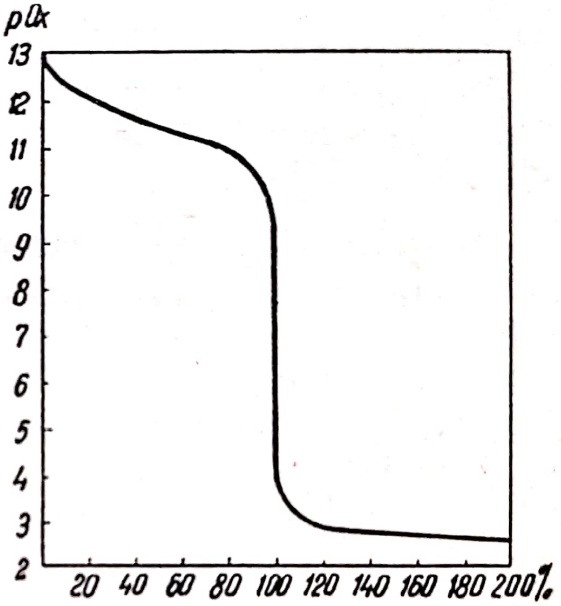


Fig. 42. Curba pOx de titrare a unei sări ferice cu soluție stanoasă.

precum și

$$p\text{Ox}_I=\frac{1}{n}\left[pK_{Ox_1}+\lg\frac{[I_{Ox}]}{[I_{Red}]}\right].$$

Dacă intervalul de viraj corespunde celor două stadii de transformare, corespunzătoare momentului cînd 10 % din I_{Ox} a trecut în I_{red}, sau invers, respectiv cînd 90 % din I_{Ox} a trecut în I_{red}, atunci :

$$\frac{[I_{Ox}]}{[I_{Red}]}=\frac{90}{10}\approx 10$$

și deci $(p\text{Ox}_I)_1=\frac{1}{n}(pK_{Ox_I}+1)$ (limita superioară a intervalului de viraj), respectiv :

$$\frac{[I_{Ox}]}{[I_{Red}]}=\frac{10}{90}\approx 10^{-1};$$

deci $(p\mathrm{Ox}_I)_2 = \frac{1}{n}(pK_{\mathrm{Ox}_I} - 1)$ (limita inferioară a intervalului de viraj), adică $\triangle p\mathrm{Ox}_I = \frac{2}{n}$, deci intervalul de viraj este de aproximativ $\frac{2}{n}$ unităţi de $p\mathrm{Ox}$.

Acest interval este deci cu atît mai îngust, cu cît indicatorul folosit schimbă mai mulţi electroni.

Pentru indicatorii redox, al căror potenţial redox depinde de $p\mathrm{H}$ (indicatori redox compuşi organici, care sînt acizi sau baze), este evident că şi intervalul de viraj va fi influenţat de $p\mathrm{H}$.

În general, $E_0 = f([\mathrm{H}^+])$ în sensul că $E_0 = A + f(p\mathrm{H})$, în care A este o constantă şi $f(p\mathrm{H})$ este o funcţie de $p\mathrm{H}$, care pentru $p\mathrm{H} = 0$ se va anula (v. p. 248).

Deoarece $pK_{\mathrm{Ox}_I} = \frac{n \cdot E_0}{0{,}058}$ (pentru 20 °C), se poate scrie:

$$pK_{\mathrm{Ox}} = \frac{n[A + f(p\mathrm{H})]}{0{,}058}$$

şi deci intervalul de viraj al unui indicator redox exprimat în unităţi $p\mathrm{Ox}$ va fi cuprins între limitele:

$$\frac{1}{n}\left[\frac{n[A + f(p\mathrm{H})]}{0{,}058} - 1\right] \text{ şi } \frac{1}{n}\left[\frac{n[A + f(p\mathrm{H})]}{0{,}058} + 1\right].$$

În tabela 68 se indică valorile intervalului de viraj exprimat în unităţi de $p\mathrm{Ox}$, pentru o serie de indicatori (compuşi organici), precum şi valoarea funcţiei $f(p\mathrm{H})$ la 30 °C.

Tabela 68

Valorile intervalului de viraj exprimat în unităţi de $p\mathrm{Ox}$ pentru o serie de indicatori (compuşi organici) precum şi valoarea funcţiei $f(p\mathrm{H})$ la 30°C

Indicatorul	$n e^-$	E_0 ($p\mathrm{H}=0$)	K_{Ox}	Intervalul de viraj $p\mathrm{Ox}$	$f(p\mathrm{H})$	Observaţii
Benzidina	2	+0,921	$5{,}02 \cdot 10^{70}$	14,85—15,85	−0,06 $p\mathrm{H}$	Între $p\mathrm{H}=0-3$
o-Tolidina	2	+0,873	$1{,}26 \cdot 10^{29}$	14,05—15,05	−0,06 $p\mathrm{H}$	idem
Fenol-indofenol . .	2	+0,649	$4{,}27 \cdot 10^{21}$	10,30—11,30	−0,06 $p\mathrm{H}$	La $p\mathrm{H} < 8$
Albastru-toluilen .	2	+0,600	$1{,}00 \cdot 10^{20}$	9,50—10,50	−0,085 $p\mathrm{H}$	Între $p\mathrm{H}=0-2$
Timol-indofenol .	2	+0,592	$5{,}38 \cdot 10^{19}$	9,35—10,35	−0,06 $p\mathrm{H}$	La $p\mathrm{H} < 8$
Albastru de metilen	2	+0,532	$5{,}38 \cdot 10^{17}$	8,35— 9,35	−0,09 $p\mathrm{H}$	Între $p\mathrm{H}=0-5$
Acid indigo-tetrasulfonic . .	2	+0,365	$1{,}45 \cdot 10^{12}$	5,55— 6,55	−0,06 $p\mathrm{H}$	La $p\mathrm{H} < 6$
Acid indigo-monosulfonic . .	2	+0,262	$5{,}38 \cdot 10^{8}$	3,85— 4,85	−0,06 $p\mathrm{H}$	La $p\mathrm{H} < 6$

Scanned with OKEN Scanner

În cele ce urmează se vor expune unele dintre cele mai caracteristice și folosite metode de analiză bazate pe reacții redox, și anume : metodele de dozare a reducătorilor cu ajutorul soluțiilor oxidante și metodele de dozare a oxidanților cu ajutorul soluțiilor reducătoare.

II. Dozarea reducătorilor cu ajutorul soluțiilor oxidante

Ca soluții oxidante se folosesc soluțiile de permanganat, de sare cerică, de iod, de bromat etc. și de aceea, aceste metode se vor grupa după natura soluției oxidante folosite.

A. Permanganometria

Permanganatul este un oxidant atît în soluție acidă, cît și în soluție neutră sau alcalină.

În mediu puternic acid, permanganatul acționează în modul următor :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

$E_0 = 1{,}50$ V la $p\mathrm{H} = 0$, și deci :

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} [H^+]^8.$$

Puterea oxidantă a permanganatului scade mult o dată cu scăderea concentrației ionilor de hidrogen, deci o dată cu creșterea $p\mathrm{H}$-ului și de aceea se pot deosebi trei moduri de acțiune pentru permanganat ; în mediu acid (cu cinci electroni), în mediu slab acid sau neutru ($MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$) și în mediu alcalin ($MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$).

a. Permanganometria în mediu puternic acid

În mediu puternic acid ($p\mathrm{H} = 0$), potențialul permanganatului este de 1,50 V, deci mai mare decît al oxigenului și de aceea soluțiile de permanganat nu sînt stabile în soluție apoasă. În soluție neutră sînt mai stabile decît în soluție acidă. Reacția de descompunere cu degajare de oxigen se poate scrie în modul următor :

$$4KMnO_4 + 2H_2O = 4MnO_2 + 4KOH + 3O_2.$$

Reacţia se petrece cu viteză foarte mică şi este accelerată de pulberea de platină şi de alte substanţe solide pulverulente şi de aceea, o dată cu apariţia bioxidului de mangan, viteza reacţiei creşte mult; în acest din urmă caz se admite următoarea reacţie:

$$4KMnO_4 + nMnO_2 + 2H_2O = (n + 4)MnO_2 + 3O_2 + 4KOH.$$

Prezenţa sărurilor manganoase accelerează de asemenea descompunerea permanganatului, deoarece acestea sînt oxidate la bioxid de mangan, după reacţia:

$$3MnX_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + 2KX + 4HX.$$

Lumina influenţează soluţia de permanganat, în sensul că viteza de descompunere creşte la lumină, şi de aceea soluţiile de permanganat se păstrează în sticle brune. Acţiunea luminii se manifestă cu deosebită intensitate în cazul soluţiilor diluate ($10^{-2}\,n$ etc.) de permanganat. Din acest motiv se prepară soluţii concentrate de permanganat şi se păstrează în sticle brune, iar cele diluate se pregătesc cu puţin timp înainte de utilizare, prin diluarea corespunzătoare cu apă distilată liberă de substanţe organice (distilată peste permanganat).

Impurităţile organice reduc cu uşurinţă permanganatul la bioxid de mangan şi, de aceea, vasele în care se pregăteşte soluţia de permanganat sînt în prealabil tratate cu amestec de acid sulfuric concentrat şi bicromat.

Dacă în soluţia de permanganat apare MnO_2 sub forma unei suspensii fine, este necesară o filtrare prin placă de sticlă poroasă (3G sau 4G), şi o retitrare a soluţiei rezultate.

O dată cu creşterea temperaturii, stabilitatea soluţiilor de permanganat scade de asemenea mult. În concluzie, factorii care accelerează descompunerea permanganatului sînt următorii: creşterea acidităţii soluţiei, creşterea alcalinităţii soluţiei, creşterea diluţiei, creşterea temperaturii şi lumina. În soluţie neutră, la întuneric şi la temperatura obişnuită, stabilitatea este maximă.

1. Prepararea unei soluţii de permanganat. În mediu acid ($pH \approx 0$), echivalentul permanganatului va fi $\frac{KMnO_4}{5} = \frac{158{,}03}{5} = 31{,}606$ g. Pentru o soluţie $10^{-1}\,n$, se cîntăresc aproximativ 3,2 g care se dizolvă într-un litru de apă şi se menţine o oră pe baia de apă în fierbere. După răcire se filtrează fie printr-o placă de sticlă poroasă (creuzet 3G sau 4G), sau printr-un strat de azbest. Scopul filtrării este de a îndepărta MnO_2 format din cauza substanţelor reducătoare (grăsime pe pereţii vaselor, substanţe organice, pulbere etc.).

Se poate lucra şi la temperatura obişnuită, însă în acest caz soluţia, o dată obţinută după dizolvarea în apă a substanţei solide, se lasă 7—8 zile la întuneric, după care se filtrează prin placă de sticlă poroasă sau printr-un strat de pastă de azbest.

Scanned with OKEN Scanner

Soluției obținute printr-una din aceste metode urmează a i se stabili titrul.

Acidul care se folosește drept sursă de ioni de hidrogen în titrimetria cu permanganat nu trebuie să conțină substanțe reducătoare. Prezența, respectiv determinarea substanțelor organice în acidul cu care se lucrează, se efectuează în modul următor : într-un anumit volum din soluția de acid se adaugă 5—10 ml soluție titrată de permanganat 10^{-1} *n* și se retitrează după o ședere de 2—3 ore cu o soluție de acid oxalic, sare feroasă etc.

Simpla nedecolorare a picăturii de permanganat nu este un indiciu suficient pentru absența substanțelor reducătoare, deoarece multe din acestea reduc permanganatul cu viteză foarte redusă. Este însă posibil ca reacția fundamentală care are loc la titrare să inducă și reacția dintre reducătorul prezent în acid și permanganat și astfel să provoace erori. Lucrîndu-se cu exces de permanganat, viteza de oxidare a reducătorilor eventual prezenți crește și astfel aceștia sînt totodată și dozați.

La analizele în care se folosește acidul, acesta se adaugă în volum cunoscut și se ține cont de corecția de permanganat datorită substanțelor reducătoare eventual prezente.

2. Stabilirea titrului soluției de permanganat. Pentru stabilirea titrului unei soluții de permanganat se pot folosi mai multe substanțe titrimetrice și anume cele care urmează :

Acid oxalic $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, greutatea echivalentă 63,034 și

Oxalat de sodiu, $Na_2C_2O_4$, greutatea echivalentă 67,01 g.

Ionul oxalat este un reducător și funcționează ireversibil în modul următor :

$C_2O_4^{2-} - 2e^- = 2CO_2$ ($E_0 = -0{,}50$ V, calculat) și deci reacția cu permanganat va fi următoarea :

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O,$$

respectiv :

$$2KMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O.$$

La rece, reacția se petrece cu viteză mică și este catalizată de către ionul Mn^{2+}; viteza reacției crește o dată cu temperatura, respectiv o dată cu creșterea temperaturii, perioada de incubație se reduce mult.

Modul de lucru este următorul : se cîntăresc 0,20 g substanță și se dizolvă în apă astfel încît soluția să fie aproximativ 10^{-1} *n* (25—30 ml apă) ; se adaugă apoi pentru 50 ml soluție, 15 ml H_2SO_4 4*n* (17 %), se încălzește la 75°—80 °C și se titrează cu soluția de permanganat. La început reacția decurge lent (faza de incubație) și de aceea se agită și nu se adaugă o nouă cantitate de permanganat pînă cînd soluția nu se decolorează. O dată cu apariția sării de Mn^{2+}, oxidarea acidului oxalic se petrece cu viteză mare (faza de inducție) și de aceea se titrează în ritmul obișnuit, pînă cînd soluția rămîne colorată în roz slab (o picătură în exces).

Scanned with OKEN Scanner

Dacă în decursul titrării apare un precipitat de MnO_2, se va acidula şi mai mult soluţia.

Titrul soluţiei de $KMnO_4$ va fi (pentru întrebuinţarea acidului oxalic) :

$$T = \frac{a \cdot 31,606}{n \cdot 63,034},$$

în care :

a este cantitatea de acid oxalic cîntărită, în g ;

n — numărul de mililitri soluţie de permanganat folosită.

Pentru $Na_2C_2O_4$:

$$T = \frac{a \cdot 31,606}{n \cdot 67,01}.$$

Se poate prepara în prealabil o soluţie titrată de acid oxalic, din care se ia un anumit volum şi se titrează apoi cu permanganat.

Sare Mohr, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, greutatea echivalentă 392,16 g. Se cîntăreşte 1—1,5 g substanţă şi se aduce într-un flacon în care se găsesc 50 ml soluţie n de H_2SO_4.

Se adaugă apoi 5 ml H_3PO_4, 85 % pentru complexarea fierului trivalent, cînd are loc şi decolorarea soluţiei. În aceste condiţii, excesul de permanganat, respectiv sfîrşitul titrării, se va observa mult mai uşor. Are loc reacţia :

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + \\ + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Titrul soluţiei de permanganat va fi :

$$T = \frac{a \cdot 31,606}{n \cdot 392,16}.$$

Se poate utiliza o soluţie de H_3PO_4 mai puţin concentrată, însă în acest caz se va adăuga un volum mai mare, corespunzător pentru 5 g H_3PO_4.

Trioxid de arsen, As_2O_3, greutatea echivalentă 49,45. Oxidarea arsenului trivalent la pentavalent cu permanganat are loc în mediu de acid sulfuric sau clorhidric. Dacă se lucrează însă în mediu sulfuric, spre sfîrşitul titrării soluţia se colorează în verde sau în brun (probabil complecşi ai manganului), fără ca la încălzire soluţia să se decoloreze uşor. Dacă titrarea se efectuează la cald şi în mediu clorhidric, acest dezavantaj este înlăturat. Se lucrează în modul următor : se cîntăresc 0,20—0,25 g As_2O_3 (în prealabil uscat în etuvă la 105°—110 °C) şi se dizolvă într-un flacon în 10 ml soluţie $2n$ de NaOH, agitîndu-se energic, după care se adaugă 20 ml soluţie 25 % de HCl şi se diluează la 100 ml. Se încălzeşte şi se titrează aproape de fierbere cu soluţia de $KMnO_4$. Dacă spre sfîrşitul titrării soluţia se colorează în galben verzui, se aduce la fierbere şi se continuă titrarea pînă la roz persistent. Are loc următoarea reacţie :

$$2KMnO_4 + 5AsCl_3 + 16HCl = 2MnCl_2 + 5AsCl_5 + \\ + 2KCl + 8H_2O.$$

Pentru sistemul $As^{5+} + 2e^- \rightleftharpoons As^{3+}$, $E_0 = 0{,}58$ V (în HCl, la pH$\approx$0).

Titrarea se poate efectua și la rece, în prezență de catalizator, și anume KJ sau KJO_3 (o picătură dintr-o soluție $2 \cdot 10^{-2} m$).

Titrul soluției de permanganat va fi:

$$T = \frac{a \cdot 31{,}606}{n \cdot 49{,}45}.$$

Soluția titrată de tiosulfat de sodiu. Se cîntăresc 1,5—2 g KJ care se dizolvă în 10 ml apă, se adaugă 10 ml H_2SO_4 $2 \cdot 10^{-1} n$ și apoi 20—30 ml soluție de $KMnO_4$. Se lasă 10 min la întuneric, după care se titrează iodul cu tiosulfat în prezența amidonului. Au loc următoarele reacții:

$$2KMnO_4 + 10KJ + 8H_2SO_4 = 5J_2 + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$$

și

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Titrul soluției de permanganat va fi:

$$T = \frac{n_1 \cdot T_1 \cdot 31{,}606}{n \cdot 126{,}91},$$

în care:

n_1 este numărul de mililitri de soluție de tiosulfat;
T_1 — titrul soluției de tiosulfat exprimat în iod;
n — numărul de mililitri soluție de permanganat.

Iodura de potasiu nu trebuie să conțină iodat, deoarece la acidulare ar rezulta iod și rezultatul ar fi eronat; în acest caz, ar avea loc următoarea reacție:

$$KJO_3 + 5KJ + 3H_2SO_4 = 3J_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Căutarea iodatului în iodură se face în modul următor: se ia un anumit volum din soluția de iodură, se acidulează ușor (0,5 ml soluție H_2SO_4 $2 \cdot 10^{-1} n$) și se adaugă apoi 4—5 picături soluție de amidon. Apariția unei colorații albastre indică prezența iodatului în iodură.

În cazul prezenței iodatului, se face o determinare a iodului pe un anumit volum din soluția de iodură cu ajutorul tiosulfatului, și se ține apoi seama la calcularea titrului permanganatului (se va folosi totdeauna în acest caz un anumit volum din soluția de iodură).

În cele ce urmează se vor descrie unele metode de dozare cu soluția de permanganat. Deoarece, așa după cum s-a arătat, permanganatul acționează diferit după pH-ul soluției, dozările cu această soluție oxidantă se pot grupa în:

— dozări în mediu puternic acid (pH $\approx$ 0),
— dozări în mediu neutru sau aproape neutru,
— dozări în mediu puternic alcalin (pH $\approx$14).

Titrul soluției de permanganat se verifică din timp în timp (o dată la o lună).

b. Dozări permanganometrice în soluție puternic acidă ($pH \approx 0$)

În mediu acid permanganatul acționează după reacția:

$$MnO_4^- + 8H^- + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O,\ E_0 = 1{,}50\ V$$

(la $pH = 0$).

Sfîrșitul titrării se sesizează cu ajutorul permanganatului însuși, în sensul că excesul de soluție de permanganat colorează soluția în roz. Dacă însă soluția de permanganat este prea diluată, $10^{-2}\,n$, și chiar mai diluată, atunci pentru observarea mai precisă a sfîrșitului titrării se folosește un indicator redox și anume *o*-fenantrolina feroasă (feroina).

c. Dozări directe

1. Dozarea fierului. Dozarea fierului cu ajutorul soluției de permanganat în mediu acid se execută, întocmai după cum s-a arătat la stabilirea titrului soluției de permanganat, cu ajutorul sulfatului dublu de fier și de amoniu (p. 274).

Are loc următoarea reacție:

$$5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ = 5\,Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

și deci cantitatea de fier din proba analizată va fi:

$$g\ Fe = \frac{n \cdot T \cdot 55{,}84}{31{,}606}.$$

Prezența ionului Cl^- împiedică titrarea, deoarece o parte a permanganatului se va consuma și pentru oxidarea unei părți a clorurii, după reacția:

$$10\,Cl^- + 2\,MnO_4^- + 16\,H^+ = 5\,Cl_2 + 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O.$$

Cu toate că sistemul: $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\,Cl^-$ are $E_0 = 1{,}36$ V ($pH \sim 0$) mai mic decît sistemul $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ cu $E_0 = 1{,}50$ V (la $pH = 0$), totuși reacția de oxidare a clorurii este extrem de redusă și, în consecință, consumul de permanganat în limitele de timp ale unei titrări (3—5 min) se poate neglija.

În prezența altui reducător însă (Fe^{2+}, $C_2O_4^{3-}$ etc.), reacția de oxidare a acestuia de către permanganat induce reacția de oxidare a clorurii și de aceea, în aceste condiții, prezența ionilor Cl^- împiedică titrarea.

Pentru înlăturarea acestui dezavantaj se adaugă în soluție o sare manganoasă, anume sulfat de mangan. În acest caz oxidarea ionului Cl^- de către permanganat este înlăturată (împiedicată).

Acțiunea sării manganoase se explică prin formarea (cu viteză mare) a bioxidului de mangan, respectiv un compus cu Mn^{4+}, care apoi oxidează

tot cu o viteză mare ionul Fe^{2+} sau ionul oxalat și astfel reacția dintre permanganat și Cl^- este ocolită.

S-a constatat că și în prezența sării manganoase, dacă soluția de permanganat se adaugă într-un ritm rapid, are loc o oxidare a ionilor Cl^-, ceea ce duce la erori în titrarea respectivă. De aceea se va titra încet.

Sarea manganoasă în soluție sulfurică și fosforică se prepară în modul următor : 70 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ se dizolvă în 500 ml apă, după care se adaugă 125 ml H_2SO_4 conc. ($d = 1{,}84$) și 125 ml H_3PO_4 de 85 %; se aduce apoi cu apă la 1 000 ml.

Pentru 100—200 ml soluție feroasă care conține Cl^- (clorură sau acid clorhidric) se adaugă 25 ml soluție sare manganoasă, și se titrează la rece încet cu soluție de permanganat pînă la roz persistent.

Dozarea fierului total. Soluția care conține o sare ferică va trebui în prealabil redusă la sarea feroasă, care apoi se va doza prin titrare cu permanganat. Se procedează în modul următor : în soluția ferică (10 ml) se adaugă un volum egal de HCl conc. și se încălzește pe sită, pînă aproape la fierbere ; culoarea soluției ferice se intensifică mult ; se adaugă picătură cu picătură dintr-o soluție de $SnCl_2$ (125 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ în 100 ml HCl conc. care se diluează la 1 000 ml după ce se mai adaugă 10 g staniu metalic) pînă la decolorare și încă o picătură în exces. După răcire, excesul de $SnCl_2$ se oxidează cu o soluție de $HgCl_2$ 5 % ; se formează Hg_2Cl_2 care, cu un mic exces de $SnCl_2$ (operația de reducere bine condusă), va apare numai sub forma unei opalescențe. Se adaugă apoi 25 ml soluție de sare manganoasă și apă pînă la 150—200 ml, după care se titrează încet cu soluția de permanganat pînă la roz slab persistent.

2. Dozarea acidului oxalic și a oxalaților. Se face în același mod ca și stabilirea titrului soluției de permanganat cu ajutorul acidului oxalic sau al oxalatului de sodiu.

3. Dozarea calciului. Dozarea cu ajutorul soluției de permanganat se poate efectua în două moduri :

— se titrează cu permanganat acidul oxalic corespunzător calciului din proba luată în lucru sau

— se precipită calciul cu un exces dintr-o soluție titrată de acid oxalic (în prezența amoniacului) sau oxalat de amoniu, urmînd a se retitra acest exces.

După prima metodă se procedează în modul următor : în soluția de sare de calciu acidulată cu 4—5 picături soluție HCl *n* se adaugă acid oxalic în exces. Se aduce la fierbere și se neutralizează cu amoniac în exces slab (miros slab de amoniac). Are loc următoarea reacție :

$$CaX_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2NH_4X.$$

Se lasă în repaus 4—12 ore, apoi se filtrează și se spală precipitatul cu apă caldă pînă nu mai conține oxalat (0,5—1,0 ml filtrat acidulat cu 1—2 picături de $H_2SO_4 n$, cu o picătură $KMnO_4$ $10^{-2} n$, rămîne roz). Se sparge filtrul cu o baghetă de sticlă subțiată și se aduce precipitatul într-un flacon cu ajutorul stropitorului, spălînd totodată și bagheta la capătul subțiat.

Scanned with OKEN Scanner

Se spală apoi filtrul cu o soluție de $H_2SO_4 n$, apoi cu apă caldă și se adaugă în flacon 20 ml H_2SO_4 20 %, după care se titrează cu permanganat la 70—80 °C. Au loc următoarele reacții :

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2C_2O_4$$

și

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Cantitatea de calciu din proba analizată va fi :

$$g\ Ca = \frac{n \cdot T \cdot 20{,}04}{31{,}606}.$$

Se poate introduce precipitatul împreună cu hîrtia de filtru în flacon (după spălare), se dizolvă oxalatul de calciu cu H_2SO_4 și se titrează după un prealabil adaos de suflat de mangan (2 ml dintr-o soluție 7 % $MnSO_4 \cdot 4H_2O$), pentru a împiedica oxidarea hîrtiei de către permanganat.

Separarea de apele mame a precipitatului de oxalat de calciu se poate face și prin centrifugare (în analizele rapide). Se spală în eprubeta de centrifugă cu apă caldă și se centrifughează pînă nu mai conține oxalat. Precipitatul de oxalat de calciu astfel purificat se dizolvă în eprubeta de centrifugă în H_2SO_4 20 %, după care se aduce cantitativ soluția într-un flacon. Se mai adaugă 10—15 ml soluție H_2SO_4 20 % și se titrează la cald (70—80 °C) cu soluția de permanganat.

După cea de-a doua metodă se procedează în modul următor. În soluția care conține sare de calciu se adaugă 0,5—1,0 g NH_4Cl și se alcalinizează slab cu amoniac, după care se adaugă un exces dintr-o soluție titrată de oxalat amoniu. Operația se execută într-un balon cotat, se aduce cu apă la semn și după 4—12 ore se filtrează printr-un filtru uscat (filtratul se prinde într-un vas uscat). Se îndepărtează primii 10—15 ml, iar din rest se ia o cotă-parte în care se dozează, prin titrare cu permanganat, excesul de oxalat.

4. Dozarea apei oxigenate. Apa oxigenată funcționează atît ca oxidant, după reacția :

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O\ ;\quad E = 1{,}80 + 0{,}029 \lg [H_2O_2][H^+]^2,$$

cît și ca reducător, după reacția :

$$H_2O_2 - 2e^- \rightleftharpoons 2H^+ + O_2\ ;\quad E = 0{,}68 + 0{,}029 \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2O_2]}.$$

În soluție acidă permanganatul este redus după reacția :

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5O_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Scanned with OKEN Scanner

Din reacție se vede că pentru un echivalent-gram de permanganat rezultă 0,5 mol oxigen, adică $\frac{22\,390}{2} = 11\,195$ ml, dintre care numai jumătate provin din apa oxigenată, adică $\frac{11\,195}{2} = 5\,598$ ml (la 0° și 1 at).

Deoarece concentrația apei oxigenate se exprimă în volume, adică litri oxigen ce pot rezulta dintr-un litru de soluție, se va proceda în modul următor pentru calcul.

Numărul de mililitri de oxigen m rezultați din n_1 ml soluție apă oxigenată analizată va fi:

$$m = \frac{n \cdot T \cdot 5\,598}{31{,}606},$$

în care:

n reprezintă numărul de mililitri;

T — titrul soluției de permanganat.

Un litru soluție de apă oxigenată va putea degaja un număr de litri de oxigen $p = \frac{m}{n_1}$.

5. Dozarea arseniților. Cu ajutorul soluției de permanganat se efectuează în același mod ca cel descris la stabilirea titrului soluției de permanganat cu ajutorul trioxidului de arsen (p. 274). Cantitatea de arsen din proba analizată va fi:

$$\text{gAs} = \frac{n \cdot T \cdot 37{,}455}{31{,}606}.$$

6. Dozarea stibiului. Dozarea cu ajutorul soluției de permanganat se efectuează la fel ca dozarea arseniților. Se lucrează în mediu de HCl $2n$ și se titrează la cald. Are loc următoarea reacție:

$$5SbCl_3 + 2KMnO_4 + 16HCl = 5SbCl_5 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

Cantitatea de stibiu din proba analizată va fi:

$$\text{gSb} = \frac{n \cdot T \cdot 60{,}88}{31{,}606}.$$

Din aliaje, stibiul se dozează cu permanganat așa după cum se descrie la dozarea bromatometrică.

7. Dozarea staniului. În soluție de HCl $2n$, sărurile stanoase se oxidează cu permanganat după reacția:

$$5SnCl_2 + 2KMnO_4 + 16HCl = 5SnCl_4 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O.$$

Deoarece ionul stanos este ușor oxidat la aer, titrarea se efectuează în curent de CO_2.

Scanned with OKEN Scanner

8. Dozarea nitriților. În mediu acid, nitritul este oxidat de către permanganat pînă la nitrat după reacția :

$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5HNO_3 + 2MnSO_4 + \\ + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Deoarece nitriții sînt descompuși de către acidul sulfuric, iar acidul azotos astfel rezultat ($2NaNO_2 + H_2SO_4 = 2HNO_2 + Na_2SO_4$) este oxidat parțial de către oxigen, iar altă parte se descompune după reacția $2HNO_2 = H_2O + NO + NO_2$ și deci o parte din gazele rezultate se pot pierde, titrarea nu se execută direct, ci în modul următor : într-un volum din soluție de permanganat (20—30 ml) se adaugă soluția de nitrit, astfel încît să fie exces de permanganat ; se acidulează cu 5—10 ml H_2SO_4 *n*, se închide flaconul și după 15 min se titrează excesul de permanganat adăugînd în soluție KJ, iar iodul rezultat se titrează cu tiosulfat ($2KMnO_4 + 10KJ + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O + 5J_2$).

9. Dozarea zaharurilor reducătoare (față de Cu^{2+}). În soluție alcalină și la cald, sărurile cuprice (sulfatul) oxidează o serie de zaharuri și de alte substanțe organice, iar sarea cuprică trece în oxid cupros roșu-cărămiziu.

În soluție sulfurică, oxidul cupros este oxidat de către sărurile ferice, în sare cuprică, după reacția :

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2FeSO_4 + H_2O.$$

Sarea feroasă rezultată se titrează apoi cu permanganat în soluție sulfurică.

Pentru oxidarea zahărului reducător, se folosește o soluție cuprică alcalină (soluția Fehling), în care cuprul este trecut într-un complex tartric. Se lucrează cu următoarele soluții : *soluția cuprică conține* 40 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ la litru, *soluția tartrică* conține 200 g tartrat neutru de sodiu și potasiu la litru (sare Seignette) și 150 g NaOH.

Se iau 10 ml soluție cuprică și 10 ml soluție tartrică și se amestecă într-un pahar sau capsulă (se colorează în albastru închis din cauza complexului tartrico-cupric). Se aduce la fierbere și dintr-o biuretă se lasă să picure soluția zahărului reducător pînă la decolorare parțială, deci cu un exces de sare cuprică. Se menține la fierbere exact 3 min. Precipitatul de Cu_2O se filtrează la cald printr-un creuzet de sticlă poroasă și se spală bine cu apă fierbinte. Se aduce apoi pe filtru soluția de sulfat feric care conține și soluție *n* de H_2SO_4.

Se trage ușor la trompă și după dizolvarea precipitatului se spală cu o soluție *n* de H_2SO_4. Se adaugă în soluția rezultată H_2SO_4 *n*, pînă la un volum total de 50—70 ml și apoi 5 ml H_3PO_4 80 %.

Se titrează apoi repede sulfatul feros rezultat, cu soluția de permanganat.

Cantitatea de cupru în miligrame, corespunzătoare cantității de zahăr reducător din proba analizată, va fi :

$$\text{mg Cu} = \frac{1\,000\, n \cdot T \cdot 63{,}54}{31{,}606}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Din tabele se găsește astfel cantitatea de zahăr reducător existent în proba analizată, corespunzător cantității de cupru în miligrame.

d. Dozări indirecte (dozarea permanganometrică a oxidanților)

Se adaugă oxidantului un exces de reducător potrivit (acid oxalic arsenit, sare Mohr), care apoi se retitrează cu permanganat.

1. Dozarea bioxidului de mangan. Se cîntărește o anumită cantitate din substanța de analizat cît mai fin pulverizată (trecută prin sita de 4 900 ochiuri), se aduce într-un flacon și se adaugă puțin bicarbonat după care se introduce un exces dintr-o soluție acidă titrată de sulfat feros. Are loc următoarea reacție :

$$MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O.$$

Se degajă în același timp CO_2 care împiedică oxidarea ionului feros de către oxigenul atmosferic. După ce bioxidul de mangan s-a dizolvat, excesul de sulfat feros se titrează cu permanganat în modul cunoscut.

Pentru sistemul :

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$$

$$E_0 = 1{,}30 \text{ V}.$$

Cantitatea de bioxid de mangan din proba analizată va fi :

$$g\ MnO_2 = \frac{n \cdot T \cdot 43{,}465}{55{,}85},$$

în care :

n reprezintă numărul de mililitri ;

T — titrul soluției de sulfat feros oxidat de bioxidul de mangan, exprimat în fier.

Pentru dozarea bioxidului de mangan se poate folosi și soluția de acid oxalic. Unei cantități din substanța de analizat i se adaugă un exces din soluția de acid oxalic, se acidulează apoi cu H_2SO_4 pînă la soluție n și după dizolvare completă, se titrează excesul cu permanganat. Are loc următoarea reacție :

$$MnO_2 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Cantitatea de bioxid de mangan din proba luată în lucru va fi :

$$g\ MnO_2 = \frac{n \cdot T \cdot 43{,}465}{63{,}034},$$

Scanned with OKEN Scanner

în care :

n reprezintă numărul de mililitri :

T = titrul soluției de acid oxalic oxidat de bioxidul de mangan.

2. Dozarea cloraților. În soluție acidă, cloranții oxidează ionul feros după reacția :

$$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Viteza reacției depinde de concentrația cloratului, de concentrația în ioni de hidrogen și de temperatură. Pentru sistemul $ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$, $E_0 = 1{,}45$ V (calculat la $pH = 0$), deci cu toate că are un potențial ridicat, viteza de oxidare este în general redusă și alături de factorii amintiți mai înainte catalizatorii (OsO_4, $RuCl_3$) accelerează mult viteza.

Se lucrează în modul următor : în soluția de clorat se adaugă un exces din soluția titrată de sulfat feros și se acidulează apoi cu H_2SO_4 astfel încît concentrația soluției să fie aproximativ 20 %. Se închide vasul și după 5—10 min se titrează excesul de sulfat feros cu permanganat.

Cantitatea de clorat din proba analizată va fi :

$$g\ MeClO_3 = \frac{n \cdot T \cdot MeClO_3}{6 \cdot 55{,}85},$$

în care :

n reprezintă numărul de mililitri ;

T — titrul soluției de sulfat feros oxidat de către clorat, exprimat în fier.

În prezența catalizatorilor (OsO_4, $RuCl_3$), se va lucra în mediu mai puțin acid ($2n$) și titrarea excesului de sulfat feros se va face după 1—2 min de la adăugare.

3. Dozarea cromaților și bicromaților. În soluția acidă a cromatului sau bicromatului se adaugă un exces din soluția titrată de sulfat feros, care se retitrează apoi cu permanganat.

Cantitatea de cromat sau de bicromat din proba analizată va fi :

$$g\,Me_2CrO_4 = \frac{n \cdot T \cdot Me_2CrO_4}{3 \cdot 55{,}85}$$

sau

$$g\,Me_2Cr_2O_7 = \frac{n \cdot T \cdot Me_2Cr_2O_7}{6 \cdot 55{,}85},$$

în care :

n reprezintă numărul de mililitri ;

T — titrul soluției de sulfat feros oxidat de cromat sau bicromat, exprimat în fier.

e. Permanganometria în soluție neutră sau aproape neutră

Metodele de dozare cu permanganat în soluție neutră sau aproape neutră (slab acidă) sînt puțin numeroase și se bazează pe următorul mod de acțiune al permanganatului :

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$$

$E_0 = 1{,}67$ V. Așadar, într-o asemenea titrare rezultă bioxid de mangan sau acid manganos H_2MnO_3, precipitat brun care se depune ușor pe fundul vasului în care se lucrează.

1. Dozarea manganului (metoda Volhard). Schematic, reacția dintre permanganat și o sare manganoasă se poate scrie astfel :

$$2Mn^{7+} + 3Mn^{2+} = 5Mn^{4+}.$$

Titrarea are loc în soluție slab acidă și se poate scrie în modul următor :

$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 7H_2O = 5H_2MnO_3 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

În soluție neutră, consumul de permanganat este puțin mai redus decît ar rezulta din reacție și de aceea titrarea se execută în soluție slab acidă, cînd metoda duce la rezultate exacte, cu condiția ca o parte a ionilor de Mn^{2+} să nu fie precipitată ca bimanganit manganos, din cauza reacției :

$$MnSO_4 + 2H_2MnO_3 = Mn(HMnO_3)_2 + H_2SO_4$$

În scopul împiedicării acestei reacții, de pe urma căreia o parte a manganului ar fi sustrasă de la reacția cu permanganat, în soluție se adaugă sulfat de zinc, care cu acidul manganos va precipita bimanganitul de zinc :

$$ZnSO_4 + 2H_2MnO_3 = Zn(HMnO_3)_2 + H_2SO_4.$$

Se lucrează în modul următor : soluția de sulfat manganos se neutralizează prin adaos de ZnO, pînă cînd acesta rămîne în suspensie, după care se acidulează slab cu cîteva picături de HNO_3, $d = 1{,}2$. Se adaugă 10 ml dintr-o soluție de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 10 % și se încălzește pe sită aproape de fierbere după o prealabilă diluare cu apă pînă la 200 ml.

Se titrează cu permanganat pînă cînd soluția de deasupra precipitatului brun se colorează în roz slab cu excesul de permanganat. La titrarea următoare se adaugă dintr-o dată tot volumul de soluție de permanganat folosit în prima titrare, agitîndu-se în același timp, apoi se continuă titrarea pînă la roz slab persistent.

Cantitatea de mangan din proba analizată va fi :

$$g\,Mn = \frac{n \cdot T \cdot 27{,}465}{52{,}677},$$

în care :

n reprezintă numărul de mililitri ;
T — titrul soluţiei de permanganat.

Echivalentul-gram al permanganatului în această reacţie este :

$$\frac{KMnO_4}{3} = \frac{158{,}03}{3} = 52{,}677 \text{ g},$$

iar al manganului este :

$$\frac{Mn^{2+}}{2} = \frac{54{,}93}{2} = 27{,}465 \text{ g}.$$

2. Dozarea cromului. În soluţie slab acidă, sărurile cromice sînt oxidate de către permanganat în cromat după reacţia :

$$Cr^{3+} + Mn^{7+} = Cr^{6+} + Mn^{4+}$$

respectiv :

$$Cr^{3+} + MnO_4^- + 3H_2O = CrO_4^{2-} + H_2MnO_3 + 4H^+.$$

Deoarece acidul care se formează în reacţie împiedică reacţia, titrarea se efectuează în prezenţa acetatului de sodiu, care are rolul de soluţie tampon şi nu permite o creştere apreciabilă a concentraţiei ionilor de hidrogen. În acelaşi timp, acetatul împiedică precipitarea, din cauza hidrolizei, a sării cromice.

Pentru o sesizare mai uşoară a sfîrşitului titrării, se adaugă în soluţie clorură de bariu, care cu cromatul format precipită cromatul de bariu şi astfel excesul de permanganat se observă uşor (în absenţa coloraţiei galbene a cromatului).

Aşadar mai au loc şi următoarele reacţii :

$$2CH_3—COONa + 2H_2CrO_4 = 2CH_3—COOH + Na_2Cr_2O_7 + H_2O$$

şi

$$2BaCl_2 + Na_2Cr_2O_7 + H_2O + 2CH_3 - COONa = 2BaCrO_4 + 4NaCl + 2CH_3 - COOH.$$

Pentru $BaCrO_4$, $S = 2 \cdot 10^{-10}$.

Se lucrează în modul următor : în soluţia de sare cromică se adaugă 2 g acetat de sodiu şi 1 g $BaCl_2$, apoi se încălzeşte la fierbere şi se titrează cu soluţia de permanganat pînă cînd lichidul de deasupra precipitatului (H_2MnO_3 şi $BaCrO_4$) ce colorează în slab roz.

Cantitatea de crom din proba analizată va fi :

$$g\ Cr = \frac{n \cdot T \cdot 17{,}34}{52{,}677}.$$

f. Permanganometria în mediu puternic alcalin

În mediu puternic alcalin, permanganatul acționează cu o singură sarcină după reacția :

$$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-},\ E_0 = 0{,}61\ V\ (\text{în KOH } n).$$

În mediu alcalin există posibilitatea ca manganatul să acționeze de asemenea ca un oxidant după reacția :

$$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-.$$

$E_0 = 0{,}50$ V, în KOH n, însă în general viteza acestei reacții este redusă.

Multe substanțe se oxidează cu permanganatul numai în mediu alcalin după o reacție bine definită, adică după o reacție care să ducă în condițiile obișnuite de lucru totdeauna la aceleași produse.

Unele substanțe organice se oxidează cu permanganat și în mediu acid, dar consumul de permanganat nu corespunde totdeauna aceleași reacții; cu alte cuvinte, factorii care sînt greu de controlat în timpul analizei joacă un rol mare în mersul reacției de oxidare. În mediu alcalin, pentru unele din aceste substanțe, acest dezavantaj este înlăturat la titrarea lor cu permanganat.

Echivalentul-gram al permanganatului pentru titrarea în mediu alcalin va fi în mod evident :

$$\frac{KMnO_4}{1} = 158{,}03.$$

În soluția alcalină a substanței de analizat se adaugă un exces din soluția de permanganat și după 5—10 min (în unele cazuri 30 min), timp în care substanța a fost oxidată se retitrează excesul de permanganat fie cu o soluție de formiat de sodiu în mediu alcalin, fie cu o soluție de acid oxalic în mediu acid de H_2SO_4 și în prezența sulfatului de mangan.

1. Retitrarea excesului de permanganat cu formiat în mediu alcalin se bazează pe reacția :

$$2KMnO_4 + HCOONa + 3NaOH = 2Na_2MnO_4 + K_2CO_3 + 2H_2O.$$

Pentru a împiedica oxidarea formiatului de către manganat, după reacția :

$$HCOONa + Na_2MnO_4 = Na_2CO_3 + MnO_2 + NaOH$$

Scanned with OKEN Scanner

se adaugă clorură de bariu, pentru precipitarea manganatului de bariu ($S = 2{,}46 \cdot 10^{-10}$), de culoare verde-închis, după reacţia:

$$Ba^{2+} + Na_2MnO_4 = BaMnO_4 + 2Na^+.$$

În acest mod, pe de o parte se împiedică o reacţie secundară, dar în acelaşi timp, se creează condiţia esenţială pentru posibilitatea observării sfîrşitului reacţiei, prin decolorarea soluţiei verde, o dată cu precipitarea manganatului ca sare de bariu.

Prezenţa sulfatului împiedică titrarea deoarece, o dată cu adaosul clorurii de bariu, precipită şi sulfatul de bariu care include cantităţi apreciabile de permanganat. De aceea, înaintea titrării, ionul sulfat se îndepărtează prin precipitarea sa cu clorură de bariu.

Viteza reacţiei dintre permanganat şi formiat în mediu alcalin depinde mult de concentraţia permanganatului şi, de aceea, spre sfîrşitul titrării se lasă puţin după fiecare adaos de formiat şi se adaugă totodată un catalizator, şi anume azotat de nichel, de cobalt, de cupru sau de argint.

Sînt necesare următoarele soluţii:

— soluţie de permanganat aproximativ 10^{-1} *m* şi cu titrul stabilit faţă de acid oxalic aşa după cum s-a arătat (p. 273).

— soluţie de NaOH, 30%,

— soluţie: 30 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ la 100 ml apă,

— soluţie: 1 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ în 100 ml apă şi

— soluţie: 3,4 g HCOONa (puris., uscat) şi 5 g NaOH în 1 l apă fiartă.

Titrul soluţiei de formiat de sodiu se stabileşte în modul următor: unui volum de 20 ml soluţie de $KMnO_4$ 10^{-1} *m*, i se adaugă 10 ml NaOH 30% şi 15 ml din soluţia de $BaCl_2$, se diluează la 100 ml şi se titrează apoi cu soluţia de formiat la temperatura obişnuită pînă cînd soluţia de deasupra precipitatului de $BaMnO_4$ este numai roz slab. Se adaugă 0,5 ml soluţie azotat de nichel şi se continuă titrarea în picături şi sub agitare puternică pînă la decolorarea soluţiei. Dacă decolorarea nu se obţine după un adaos de 2—2,5 ml formiat, atunci se adaugă din nou 5—10 picături soluţie de catalizator (azotat de nichel) şi se titrează apoi pînă la decolorarea soluţiei.

Titrul soluţiei de formiat va fi:

$$T = \frac{n \cdot T \cdot 34{,}01}{n_1 \cdot 158{,}03},$$

în care:

n reprezintă numărul de mililitri;

T — titrul soluţiei de permanganat;

n_1 — numărul de mililitri soluţie de formiat folosit.

Soluţia de formiat nu este prea stabilă şi de aceea titrul său se verifică din cînd în cînd cu ajutorul soluţiei de permanganat.

Pentru cantităţi mai mici de substanţe se va lucra cu soluţii 10^{-2} *m* de permanganat şi în acest caz se va lucra de asemenea cu soluţie 10^{-2} *m* de formiat (0,34 g HCOONa şi 5 g NaOH la 1 000 ml), al cărei titru se va stabili ca şi pentru soluţia 10^{-1} *m*.

Scanned with OKEN Scanner

Se lucrează în modul următor: se ia un volum de 20 ml soluție de $10^{-1}m$ sau $10^{-2}m$ de $KMnO_4$, i se adaugă 10 ml soluție de NaOH 30% și 10—20 ml din soluția substanței de analizat (liberă de sulfat). Se lasă 10 min la temperatura obișnuită, se adaugă 15 ml din soluția $BaCl_2$ și apă pînă la un volum total de 100 ml, după care se titrează cu soluția de formiat. Spre sfîrșitul titrării cu formiat a excesului de permanganat, se adaugă 0,5 ml soluție de azotat de nichel și se continuă titrarea pînă la decolorarea soluției de deasupra precipitatului de $BaMnO_4$ (v. stabilirea titrului soluției de formiat cu permanganat).

Cantitatea de permanganat în exces va fi:

$$g\ KMnO_4 = \frac{n \cdot T \cdot 158{,}03}{34{,}01},$$

în care:

n reprezintă numărul de mililitri;

T — titrul soluției de HCOONa, exprimat în HCOONa.

Din cantitatea totală de permanganat adăugată inițial, scăzînd cantitatea titrată cu formiat, se obține cantitatea de permanganat consumată în reacția de oxidare a substanței analizate.

În tabela 69 sînt arătate unele substanțe care se pot doza cu ajutorul acestei metode.

Tabela 69

Substanțe care se pot doza cu ajutorul soluțiilor de permanganat și formiat

Substanța	Echivalenți oxigen pentru un mol substanță	Produsul de oxidare	Substanța	Echivalenți oxigen pentru un mol substanță	Produsul de oxidare
Hipofosfit	4	Fosfat	Cianură	2	Cianat
Fosfit	2	Fosfat	Alcool metilic . .	6	CO_2+apă
Iodură	8	Periodat	Aldehidă formică .	4	CO_2+apă
Iodat	2	Periodat	Formiat	2	CO_2+apă

2. Retitrarea excesului de permanganat cu acid oxalic în mediu acid. După această metodă, excesul de permanganat se retitrează cu acid oxalic după o prealabilă acidulare cu acid sulfuric. Acidul oxalic se adaugă de asemenea în exces, urmînd ca acest exces, să se retitreze cu permanganat în prezența sulfatului de mangan. Sînt necesare următoarele soluții: soluție $KMnO_4$ $10^{-1}\ m$, $2 \cdot 10^{-2}\ m$ și $10^{-3}\ m$, soluție NaOH 30%, soluție de acid oxalic $5 \cdot 10^{-1}n$, și $5 \cdot 10^{-2}n$, soluție H_2SO_4 45% și soluție: 50 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ la 1000 ml. Soluțiile de permanganat și acid oxalic $10^{-2}n$ se folosesc pentru titrare atunci cînd se lucrează cu cantități mai mici de substanță.

Titrul soluției de $KMnO_4$ se stabilește cu acid oxalic în modul cunoscut.

Pentru analiză se procedează în modul următor: se ia un volum de 20 ml soluție de $KMnO_4$ $10^{-1}\ m$, sau $10^{-2}\ m$, și se alcalinizează cu 10 ml soluție NaOH 30%, după care se adaugă soluția de analizat într-o așa can-

Scanned with OKEN Scanner

titate încît să reducă cel mult 10 ml şi cel puţin 2 ml din soluţia de permanganat. După 10 min se acidulează cu 10 ml soluţie H_2SO_4 45%, se adaugă un exces din soluţia titrată de acid oxalic $5 \cdot 10^{-1} n$, sau $5 \cdot 10^{-2} n$, şi 10 ml soluţie de sulfat de mangan.

Se încălzeşte la 50°C şi se titrează excesul de acid oxalic cu soluţia $2 \cdot 10^{-2} m$ de permanganat sau cu soluţia $2 \cdot 10^{-3} m$, dacă iniţial s-a adăugat soluţia $10^{-2} m$ de permanganat.

Din cantitatea totală de acid oxalic adăugat, scăzînd cantitatea titrată cu permanganat (31,606 g $KMnO_4$, pentru 63 g $H_2C_2O_4$), se obţine cantitatea de acid oxalic oxidată în mediu acid de către excesul de permanganat adăugat iniţial pentru oxidarea în soluţie alcalină a substanţei analizate. Cunoscînd excesul de acid oxalic, se calculează cantitatea de permanganat în exces, plecînd de la raportul: 63 g $H_2C_2O_4$ pentru 31,606 g $KMnO_4$, care scăzută din cantitatea totală de permanganat adăugată, dă cantitatea de permanganat consumată în reacţia de oxidare a substanţei de analizat.

În tabela 70 sînt arătate unele substanţe care se pot doza cu ajutorul acestei metode.

Tabela 70

Substanţe care se pot doza cu ajutorul soluţiilor de permanganat şi oxalat

Substanţa	Echivalenţi oxigen pentru un mol substanţă	Produsul de oxidare	Substanţa	Echivalenţi oxigen pentru un mol substanţă	Produsul de oxidare
Glicol	10	CO_2+apă	Hexoze	24	CO_2+apă
Glicerină	14	CO_2+apă	Zaharoză	48	CO_2+apă
Eritrită	18	CO_2+apă	Maltoză	48	CO_2+apă
Manită	26	CO_2+apă	Acid salicilic . . .	28	CO_2+apă
Pentoze	20	CO_2+apă	Fenol	28	CO_2+apă

Zaharoza şi maltoza se vor inverti înainte de a fi dozate. În acest scop, se adaugă soluţiei de dizaharid 2 ml H_2SO_4 conc. pentru 100 ml şi după 45 min procesul de invertire este complet.

B. Iodometria

Iodul elementar este un oxidant destul de blînd şi acţionează după reacţia:

$$J_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2J^-$$

$E_0 = 0{,}62$ V (la pH = 0—7). În soluţii de iodură, în care se află anionul J_3^-, reacţia redox este:

$$J_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3J^-$$

$$E_0 = 0{,}54 \text{ V (la } p\text{H} = 0\text{—}7).$$

Sfîrșitul reacției în titrarea cu soluția de iod se sesizează cu ajutorul amidonului, care cu iodul, în prezență de iodură, formează un compus intens colorat în albastru de forma $[(C_6H_{10}O_5)_4J]_4KJ$. Reacția este foarte sensibilă, putîndu-se identifica pînă la 3 mg iod la un litru soluție. Sensibilitatea reacției este de două ori mai mare (1,5 mg iod la un litru) în soluție de HCl sau de H_2SO_4 și scade o dată cu creșterea temperaturii. Alcoolul metilic și etilic scad sensibilitatea acestei reacții și, de exemplu, în soluție de alcool metilic 50 % reacția nu mai are loc.

Din cauza marii sensibilități a reacției dintre iod și amidon, titrarea iodometrică este foarte exactă și abia pentru soluții foarte diluate de iod (10^{-3} *n*), eroarea ajunge pînă la +1 % în titrare directă cu iod și la —1 % la titrarea iodului cu tiosulfat.

Pentru recunoașterea sfîrșitului titrării în dozările iodometrice se pot folosi o serie de dizolvanți ai iodului, dar nemiscibili cu apa, ca tetraclorura de carbon, cloroformul, eterul de petrol și benzenul. Cu excesul de iod acești „indicatori" se colorează în violet, iar la titrarea iodului cu tiosulfat culoarea violetă va dispărea la sfîrșitul titrării.

Ca indicator se mai folosește și α-nafto-flavona (soluție alcoolică 0,2 %), care cu iodul formează un compus colorat de asemenea în albastru. Reacția este puțin mai sensibilă decît cu amidonul și de aceea se folosește mai ales la titrarea cu soluții foarte diluate de iod (10^{-3} *n*). Acest indicator se poate folosi și la titrarea iodometrică în soluții colorate și la lumina ultravioletă cînd, cu excesul de iod, fluorescența albastră a indicatorului dispare.

Rodamina B se folosește în lumina ultravioletă, deoarece cu excesul de iod, fluorescența roșie a acestui indicator dispare (reversibil).

1. Prepararea unei soluții de iod. Deoarece iodul este greu solubil în apă și din cauză că o asemenea soluție nu este stabilă, se dizolvă iodul într-o soluție de KJ sau NaJ. Cantitatea de KJ sau NaJ este de două ori mai mare decît cea de iod. Are loc reacția endotermă :

$$J_2 + KJ \rightleftharpoons K[J_3].$$

Complexul $K[J_3]$ este relativ instabil.

Pentru prepararea unei soluții de iod cu titru cunoscut se poate pleca de la iod pur, obținut prin sublimarea repetată a iodului brut (2—3 sublimări sînt suficiente).

În acest scop se introduce iodul într-un pahar uscat, care se acoperă cu o sticlă de ceas mai adîncă și în care se găsește apă. Se încălzește ușor pe sită, iodul sublimează și se depune pe sticla de ceas sub formă de cristale violete. Operația se repetă (2—3 ori) cu fiecare cantitate de iod care trebuie sublimată.

În lipsă de iod, se poate pleca și de la KJ, care se amestecă cu bicromat de potasiu pulverizat și se sublimează iodul elementar rezultat în modul obișnuit (amestecul de iodură de potasiu și bicromat se aduce în pahar și se încălzește pe sită).

Scanned with OKEN Scanner

Se cîntăreşte într-un tubuşor de cîntărire cu dop şlefuit cantitatea dorită (12,692 g pentru 1 litru soluţie $10^{-1}\,n$) şi se aduce într-un balon cotat care conţine o cantitate dublă de KJ (deci 25 g în acest caz). Se agită mai mult timp şi apoi se aduce cu apă la semn.

2. Stabilirea titrului unei soluţii de iod. Pentru stabilirea titrului unei soluţii de iod se folosesc de obicei următoarele două metode.

Cu trioxid de arsen. Greutatea echivalentă 49,455 g.

Reacţia de oxidare a trioxidului de arsen cu iod se poate scrie în modul următor :

$$As_2O_3 + 2J_2 + 2H_2O \rightleftharpoons As_2O_5 + 4HJ$$

respectiv :

$$H_3AsO_3 + J_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2HJ.$$

Poziţia echilibrului în această reacţie este determinată în mare măsură de pH. Între pH = 5—9, reacţia este practic totală şi se va lucra deci în mediu slab alcalin.

În mediu mai alcalin (pH > 9) are loc o dismutaţie a iodului :

$$J_2 + 2NaOH \rightleftharpoons NaJ + NaJO + H_2O$$

deci un consum mai mare de iod şi de aceea nu se lucrează în soluţie mai alcalină.

Pentru sistemul redox : $As^{5+} + 2e^- \rightleftharpoons As^{3+}$, $E_0 = 0{,}70$ V la pH = 4 şi $E_0 = 0{,}38$ V la pH = 10.

Se procedează în modul următor : 0,1—0,2 g As_2O_3 se dizolvă în flaconul în care se va titra în cît mai puţină soluţie de Na_2CO_3, se adaugă apoi numai atît HCl sau H_2SO_4 pînă cînd excesul de Na_2CO_3 este practic neutralizat, după care se adaugă 1—2 g $NaHCO_3$ şi se titrează cu soluţia de iod în prezenţa amidonului (5 ml) pînă la albastru persistent.

Titrul soluţiei de iod va fi :

$$T = \frac{a \cdot 126{,}91}{n \cdot 49{,}455},$$

în care :

a reprezintă grame As_2O_3 cîntărit ;
n — mililitri soluţie iod.

Cu soluţia de tiosulfat de sodiu. Reacţia dintre iod şi tiosulfat se poate scrie în modul următor :

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Pentru sistemul $2S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-}$, $E_0 = 0{,}22$ V între pH = 2 — 9.

Mersul reacţiei redox dintre iod şi tiosulfat depinde de pH. La titrarea iodului cu tiosulfat în mediu mai alcalin, iodul trece în hipoiodit şi iodat

Se cîntăreşte într-un tubuşor de cîntărire cu dop şlefuit cantitatea dorită (12,692 g pentru 1 litru soluţie 10^{-1} *n*) şi se aduce într-un balon cotat care conţine o cantitate dublă de KJ (deci 25 g în acest caz). Se agită mai mult timp şi apoi se aduce cu apă la semn.

2. Stabilirea titrului unei soluţii de iod. Pentru stabilirea titrului unei soluţii de iod se folosesc de obicei următoarele două metode.

Cu trioxid de arsen. Greutatea echivalentă 49,455 g.

Reacţia de oxidare a trioxidului de arsen cu iod se poate scrie în modul următor :

$$As_2O_3 + 2J_2 + 2H_2O \rightleftharpoons As_2O_5 + 4HJ$$

respectiv :

$$H_3AsO_3 + J_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2HJ.$$

Poziţia echilibrului în această reacţie este determinată în mare măsură de *p*H. Între *p*H = 5—9, reacţia este practic totală şi se va lucra deci în mediu slab alcalin.

În mediu mai alcalin (*p*H > 9) are loc o dismutaţie a iodului :

$$J_2 + 2NaOH \rightleftharpoons NaJ + NaJO + H_2O$$

deci un consum mai mare de iod şi de aceea nu se lucrează în soluţie mai alcalină.

Pentru sistemul redox : $As^{5+} + 2e^- \rightleftharpoons As^{3+}$, $E_0 = 0{,}70$ V la *p*H = 4 şi $E_0 = 0{,}38$ V la *p*H = 10.

Se procedează în modul următor : 0,1—0,2 g As_2O_3 se dizolvă în flaconul în care se va titra în cît mai puţină soluţie de Na_2CO_3, se adaugă apoi numai atît HCl sau H_2SO_4 pînă cînd excesul de Na_2CO_3 este practic neutralizat, după care se adaugă 1—2 g $NaHCO_3$ şi se titrează cu soluţia de iod în prezenţa amidonului (5 ml) pînă la albastru persistent.

Titrul soluţiei de iod va fi :

$$T = \frac{a \cdot 126{,}91}{n \cdot 49{,}455},$$

în care :

a reprezintă grame As_2O_3 cîntărit ;
n — mililitri soluţie iod.

Cu soluţia de tiosulfat de sodiu. Reacţia dintre iod şi tiosulfat se poate scrie în modul următor :

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Pentru sistemul $2S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-}$, $E_0 = 0{,}22$ V între *p*H = 2 — 9.

Mersul reacţiei redox dintre iod şi tiosulfat depinde de *p*H. La titrarea iodului cu tiosulfat în mediu mai alcalin, iodul trece în hipoiodit şi iodat

și oxidarea tiosulfatului se face pînă la sulfat, deci cu un consum mult mai mare de iod :

$$Na_2S_2O_3 + 4J_2 + 10NaOH = 2Na_2SO_4 + 8NaJ + 5H_2O.$$

De aceea, eroarea de titrare în plus va fi cu atît mai mare cu cît soluția va fi mai alcalină. Concentrația soluției de iod are de asemenea o influență asupra mersului reacției cu tiosulfat și anume, cu cît va fi mai diluată, pentru un anumit pH, cu atît oxidarea la sulfat, respectiv consumul de iod va fi mai mare. Pentru soluții 10^{-1} n de iod, pH-ul va trebui să fie mai mic decît 7,6 ; pentru soluția 10^{-2} n, pH-ul va fi mai mic decît 6,5, iar pentru 10^{-3} n, pH-ul va fi mai mic decît 5.

În concluzie, titrarea iodului cu tiosulfat va fi efectuată în soluții acide : pînă la pH = 7,6 pentru cele 10^{-1} n, pînă la pH = 6,5 pentru cele 10^{-2} n și pînă la pH = 5 pentru cele 10^{-3} n.

La titrarea inversă, adică a tiosulfatului cu iod, pH-ul nu are un rol atît de important, din cauză că viteza reacției dintre iod și tiosulfat este mai mare decît aceea dintre iod și ionii de hidroxil, care ar duce la trecerea acestuia în hipoiodit și iodat.

Titrarea tiosulfatului cu iod nu se poate face în soluții acide deoarece, în aceste condiții, tiosulfatul se descompune după reacția :

$$Na_2S_2O_3 + H^+ = Na^+ + S + NaHSO_3$$

și deci consumul de iod ar fi mărit, deoarece molecula sulfitului (rezultată dintr-o moleculă de tiosulfat) reduce doi atomi iod, după reacția :

$$NaHSO_3 + J_2 + H_2O \rightleftharpoons NaHSO_4 + 2HJ.$$

În concluzie, pentru stabilirea titrului soluției de iod cu ajutorul tiosulfatului, se procedează în modul următor : se ia într-un flacon un anumit volum din soluția de iod, se diluează cu 20—30 ml apă și se titrează cu tiosulfat pînă la decolorarea aproape completă a soluției. Se adaugă 5 ml soluție de amidon și se continuă titrarea, agitînd puternic ; o picătură din soluția de tiosulfat în exces decolorează net soluția.

Soluția de amidon nu se adaugă de la început, deoarece, în acest caz, pe de o parte nu ar exista indicații de apropierea sfîrșitului titrării, iar, pe de altă parte, în prezența unei cantități mari de iod, acesta se fixează atît de puternic (o parte numai) încît necesită un timp mai îndelungat pentru reducerea sa cu tiosulfat și de aceea, la o titrare mai rapidă, soluția se va decolora, rămînînd o suspensie mai mult sau mai puțin fină colorată în albastru.

Titrul soluției de iod va fi :

$$T = \frac{n_1 T_1}{n},$$

în care :

n_1 reprezintă numărul de mililitri soluţie de tiosulfat ;
T_1 — titrul soluţiei de tiosulfat exprimat în iod ;
n — mililitri soluţie de iod.

Prepararea şi stabilirea titrului unei soluţii de tiosulfat este descrisă la p. 339.

a. Dozări iodometrice

Titrimetria iodometrică se împarte în două subcapitole: unul care studiază metodele de dozare a reducătorilor prin oxidarea lor cu soluţia de iod şi altul care studiază metodele prin care, un oxidant eliberează iod din iodură de potasiu şi care, apoi, se dozează cu tiosulfat.

În cele ce urmează se vor expune unele din aceste metode.

b. Dozarea iodometrică a reducătorilor

Reacţia generală care are loc în toate aceste dozări se poate scrie în modul următor :

$$A^{m+} + nJ_2 = A^{(m+2n)+} + 2nJ^-.$$

Titrarea se face în prezenţa amidonului, astfel încît, cu excesul soluţiei de iod, apare o coloraţie albastră. Se pot folosi şi alţi indicatori, după condiţiile de lucru.

Titrarea directă cu iod se poate executa şi invers, adică soluţiei de iod i se adaugă soluţia de reducător. Spre sfîrşitul titrării (la decolorarea parţială a iodului) se adaugă 5 ml soluţie de amidon şi se continuă titrarea pînă la decolorare.

O altă variantă a dozărilor din această categorie este aceea în care soluţiei de reducător i se adaugă un exces din soluţia de iod, care apoi se retitrează cu soluţia de tiosulfat de sodiu.

Retitrarea excesului de iod cu soluţia de tiosulfat se face desigur pînă la decolorare. De multe ori însă, virajul nu este stabil. S-a constatat că urmele de Fe^{3+} în proba de analizat cauzează apariţia de iod elementar ($2J^- + 2Fe^{3+} = J_2 + 2Fe^{2+}$) şi astfel amidonul se recolorează. Din acest motiv, pentru obţinerea unui viraj stabil, în soluţia de analizat se adaugă un complexant pentru sarea ferică (H_3PO_4, F^-, $C_2O_4^{2-}$).

1. Dozarea arseniţilor. Dozarea arseniţilor cu soluţia de iod se execută întocmai după descrierea de la stabilirea titrului soluţiei de iod cu ajutorul trioxidului de arsen. Se titrează deci în soluţie de bicarbonat, în prezenţa amidonului, pînă la albastru persistent. Are loc reacţia :

$$NaH_2AsO_3 + J_2 + H_2O \rightleftharpoons NaH_2AsO_4 + 2HJ.$$

Bicarbonatul în exces are rolul de a menține pH-ul soluției aproape constant, prin neutralizarea acidului iodhidric rezultat din reacție, fără să scadă sub 8, și astfel echilibrul în această reacție să fie practic total deplasat spre dreapta.

Cantitatea de arsen din arsenitul care se găsește în proba luată în lucru va fi :

$$g\ As = \frac{n \cdot T \cdot 37{,}455}{126{,}91},$$

în care :

n reprezintă numărul de mililitri ;
T — titrul soluției de iod.

2. Dozarea staniului. În soluție acidă, ionul stanos este oxidat de iod în forma stanică, după reacția :

$$Sn^{2+} + J_2 \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2J^-$$

Deoarece ionul stanos este oxidat de oxigenul atmosferic, titrarea se execută în atmosferă de CO_2. Din același motiv, soluției stanoase i se adaugă un exces din soluția de iod, care apoi se retitrează cu tiosulfat. Toate aceste operații se execută în curent de CO_2 fie de la un aparat Kipp, fie adăugînd bucăți de marmură (liberă de Fe^{3+}) în soluția acidă a sării stanoase, deoarece CO_2 rezultat îndepărtează aerul.

Cantitatea de staniu din proba analizată va fi :

$$g\ Sn = \frac{n \cdot T \cdot 59{,}35}{26{,}91}.$$

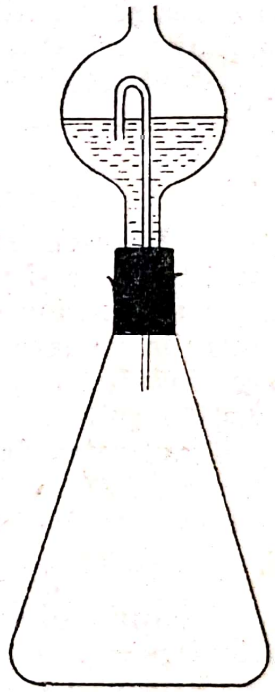


Fig. 43. Flacon cu ventil pentru dozarea sărurilor stanice.

Pentru dozarea sărurilor stanice, acestea se reduc în prealabil cu fier redus, într-un flacon prevăzut cu un dispozitiv (ventil) care împiedică pătrunderea aerului, dar permite ieșirea hidrogenului, așa după cum este arătat în figura 43.

Soluția se fierbe pînă la dizolvarea completă a fierului, se răcește și apoi în curent de CO_2 se adaugă un exces dintr-o soluție titrată de iod, care se retitrează cu tiosulfat.

Dozarea staniului din aliaje care conțin stibiu se face în modul următor : se dezagregă aliajul cu H_2SO_4 conc. și se dozează Sb^{3+} cu bromat, iar în aceeași soluție se reduce Sn^{4+} la Sn^{2+} cu fier redus și seprocedează apoi după cum s-a descris mai sus.

3. Dozarea hidrogenului sulfurat. Hidrogenul sulfurat este oxidat de către iod după reacția :

$$H_2S + J_2 = S + 2HJ.$$

Scanned with OKEN Scanner

Titrarea directă a soluţiei de hidrogen sulfurat duce la rezultate prea mici, din cauza pierderilor de gaz datorite agitării, precum şi datorită oxidării parţiale de către oxigenul atmosferic (reacţie indusă) :

$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O.$$

Numai soluţii foarte diluate de hidrogen sulfurat se titrează exact, direct cu iod.

Dozarea prin metoda adăugării unui exces din soluţia titrată de iod şi retitrarea acestuia nu duce la rezultate exacte, din aceleaşi motive, precum şi din cauza includerii de iod în sulful elementar care rezultă din reacţie.

Titrarea exactă, chiar a soluţiilor mai concentrate de hidrogen sulfurat se face în modul următor: unui volum din soluţia titrată de iod i se adaugă (cu pipeta sau biureta) un volum din soluţia de H_2S, astfel încît iodul să fie în exces şi se retitrează acest exces cu tiosulfat. În acest mod, sulful elementar rezultat nu include iodul.

Cantitatea de H_2S din proba analizată va fi :

$$g\ H_2S = \frac{n \cdot T \cdot 17{,}04}{126{,}91}.$$

4. Dozarea sulfurilor solubile în apă. Pentru dozarea sulfurilor se procedează ca şi pentru dozarea hidrogenului sulfurat, cu singura deosebire că soluţia de iod se acidulează în prealabil cu HCl pînă la $10^{-1}n$, în scopul neutralizării bazei rezultate din hidroliza sulfurii şi care altfel ar cauza dismutaţia iodului, respectiv formarea de hipoiodit şi iodat, care ar oxida tiosulfatul în sulfat.

Cantitatea de sulfură din proba analizată va fi :

$$g\ S^{2-} = \frac{n \cdot T \cdot 16{,}03}{126{,}91}.$$

Soluţiile diluate de sulfuri se pot titra direct cu iod după o prealabilă acidulare cu acid acetic.

Pentru analiza sulfurii de sodiu se poate proceda şi în modul următor : se ia un anumit volum din soluţia titrată de iod (neacidulată), se acidulează cu acid acetic 10 % şi apoi se adaugă soluţia de sulfură, astfel ca iodul să rămînă în exces. După o şedere de 5 min la întuneric, se retitrează excesul de iod cu tiosulfat.

5. Dozarea sulfurilor greu solubile în apă. Sulfurile unor metale se pot doza iodometric în modul următor : se aduce sulfura spălată, rezultată prin precipitarea cationului respectiv cu H_2S, într-un flacon, se adaugă un exces din soluţia titrată de iod şi se acidulează. Are loc următoarea reacţie :

$$MeS + 2HCl \rightleftharpoons MeCl_2 + H_2S$$

şi

$$H_2S + J_2 = S + 2HJ.$$

Se poate lucra şi fără izolarea şi spălarea precipitatului de MeS. În acest scop, după precipitarea cu H_2S, se fierbe 30—40 min pentru alungarea hidrogenului sulfurat în exces, se adaugă un exces dintr-o soluţie titrată de iod şi după 5—10 min se retitrează cu tiosulfat.

Chiar şi sulfurile care nu se dizolvă în HCl se pot doza pe această cale, deoarece echilibrul în sistemul :

$$(MeS)_s \rightleftharpoons (MeS)_l = Me^{2+} + S^{2-}$$

care este insuficent deplasat spre dreapta în prezenţa HCl, din cauza solubilităţii reduse a sulfurii (H_2S rezultat va fi total disociat la aceste concentraţii reduse) şi se va deplasa spre dreapta din cauza scoaterii din sistem a ionilor S^{2-}, prin oxidarea cu iod. Această solubilizare în prezenţa iodului se poate reprezenta deci în modul următor :

$$\begin{array}{l} (MeS)_s \rightleftharpoons (MeS)_l = Me^{2+} + S^{2-} \\ \qquad\qquad\qquad\quad + \qquad + \\ \qquad\qquad 2HCl = 2Cl^- + 2H^+ \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad \| \\ \hline Me^{2+} + 2Cl^- + 2H^+ + S^{2-} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad J_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \\ \hline Me^{2+} + 2Cl^- + 2J^- + 2H^+ + S \end{array}$$

După adaosul soluţiei de iod în exces, se agită şi se titrează excesul de iod cu tiosulfat.

6. Dozarea hidrogenului sulfurat din gaze. Se trece un anumit volum din gazul de analizat printr-o soluţie de acetat de cadmiu 1%. Se filtrează, se spală şi hîrtia cu precipitatul de sulfură de cadmiu se aduce într-un flacon ; se adaugă un exces din soluţia de iod, se acidulează cu HCl 1:1 (pînă la concentraţie *n*) şi se titrează excesul de iod cu tiosulfat.

În acest mod se poate doza şi hidrogenul sulfurat din soluţii foarte diluate. Unui anumit volum din această soluţie (2—3 l), i se adaugă o soluţie de acetat de cadmiu, se agită, se lasă în repaus 3—4 ore, se filtrează, iar sulfura de cadmiu obţinută se dozează iodometric în modul cunoscut.

Sulfurile solubile în apă se pot doza, de asemenea, după această metodă (precipitarea sulfurii ca sulfură de cadmiu etc.).

7. Dozarea cadmiului, zincului şi mercurului. Prin soluţia slab amoniacală a sării de cadmiu sau de zinc se trece un curent de H_2S pînă la precipitare completă. Se ţine la fierbere timp de 40 min pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat în exces. După răcire, se adaugă un exces din soluţia titrată de iod, se acidulează şi după cîteva minute se titrează cu tiosulfat. Cantitatea de zinc din proba analizată va fi :

$$g\ Zn = \frac{n \cdot T \cdot 32{,}69}{126{,}91},$$

iar cantitatea de cadmiu va fi :

$$g\ Cd = \frac{n \cdot T \cdot 56{,}205}{126{,}91}.$$

Pentru dozarea mercurului din sărurile mercurice se tratează soluţia apoasă neutră a sării mercurice cu H_2S. Sulfura obţinută se aduce într-un flacon, se adaugă soluţie de iod în exces, se acidulează cu HCl şi se mai adaugă 3—4 ml sulfură de carbon, după care se retitrează excesul de iod cu tiosulfat, agitîndu-se puternic. Au loc următoarele reacţii :

$$HgS + J_2 = HgJ_2 + S$$

şi cu iodura conţinută în soluţia de iod :

$$HgJ_2 + 2KJ = K_2[HgJ_4].$$

Sulfura de carbon se adaugă pentru a dizolva sulful elementar care apare şi care altfel ar îngloba o parte din sulfura mercurică.

Cantitatea de mercur din proba analizată va fi :

$$g\ Hg = \frac{n \cdot T \cdot 100{,}305}{126{,}91}.$$

8. Dozarea acidului sulfuros şi a sulfiţilor. Acidul sulfuros şi sulfiţii sînt oxidaţi de iod după reacţia :

$$SO_3^{2-} + J_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2HJ$$

(pentru sistemul $SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- = SO_4^{2-} + 2H^+$, $E_0 = 0{,}35$ V). Această reacţie induce puternic reacţia de oxidare :

$$2SO_3^{2-} + O_2 = 2SO_4^{2-}$$

şi de aceea titrarea directă cu iod se execută numai în prezenţa stabilizatorilor ca, de exemplu, alcool etilic pînă la 5 % şi zaharoză pînă la 5 %, în soluţia acidului sulfuros sau a sulfitului. În aceste condiţii se titrează direct acidul sulfuros şi sulfitul acid, iar sulfitul neutru după prealabila neutralizare în prezenţa roşului metil ($pH \approx 5$). Chiar în aceste condiţii, adică în prezenţa stabilizatorilor, titrarea nu este suficient de exactă şi de aceea se lucrează în modul următor : soluţia de sulfit se adaugă în soluţia de iod (care va fi acidulată în cazul sulfiţilor neutri, puternic hidrolizaţi alcalin), fie pînă la consumul întegral de iod (deci spre sfîrşitul titrării se adaugă amidon), fie că se adaugă atît, încît iodul să rămînă în exces, care apoi se va retitra cu tiosulfat.

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de sulfit din proba analizată va fi :

$$g\ SO_3^{2-}{}_3 = \frac{n \cdot T \cdot 40{,}03}{126{,}91},$$

sau :

$$g\ SO_2 = \frac{n \cdot T \cdot 32{,}03}{126{,}91}.$$

9. Dozarea tiosulfaților. Pentru dozarea tiosulfaților, soluțiile acestora cu un $pH = 5—9$ se titrează direct cu soluția de iod în prezența amidonului pînă la albastru persistent, sau soluția de iod cu un pH pînă la 7,6 se titrează cu tiosulfat pînă la decolorarea parțială, apoi se adaugă soluția de amidon și se continuă titrarea pînă la dispariția culorii albastre.

Cantitatea de tiosulfat din proba analizată va fi :

$$g\ S_2O_3^{2-} = \frac{n \cdot T \cdot 112{,}13}{126{,}91},$$

sau

$$g\ Na_2S_2O_3 = \frac{n \cdot T \cdot 158{,}13}{126{,}91}.$$

10. Dozarea sulfurii și sulfitului în amestec. Pe o probă se dozează iodometric sulfura totală, după precipitare cu o soluție de sare de zinc.

Sulfura rezultată se spală bine cu o soluție alcoolică 5 % pentru a împiedica oxidarea sulfitului. Este mai potrivit ca precipitarea sulfurii să se facă cu o suspensie de carbonat de zinc proaspăt preparată, căci în acest caz sulfura obținută are o putere de adsorbție redusă pentru sulfit și filtrează mult mai ușor. Se adaugă apoi filtratului glicerină 5 % sau alcool 5 % pentru a împiedica oxidarea sulfitului de către oxigenul atmosferic și se titrează cu iod.

Pe o altă probă se dozează iodometric sulfura și sulfitul care se adaugă în soluția acidă de iod, astfel încît iodul să rămînă în exces. Excesul de iod se va retitra apoi cu tiosulfat. Din cantitatea totală de iod se va scădea aceea corespunzătoare sulfurii și se va obține astfel cantitatea de iod corespunzătoare sulfitului.

Precipitatul de ZnS, obținut prin precipitarea cu o sare solubilă de zinc, coprecipită cantități apreciabile de sulfit și de aceea analiza este însoțită de erori apreciabile. În scopul împiedicării coprecipitării sulfitului, precipitarea sulfurii se face cu o suspensie proaspăt obținută de carbonat de zinc (precipitare omogenă sau cu reactiv în stare născîndă). Suspensia de carbonat de zinc se obține prin amestecarea de volume egale dintr-o soluție ce conține 10 g Na_2CO_3 la 100 ml cu o soluție ce conține 20 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ la 100 ml.

11. Dozarea sulfitului și tiosulfatului în amestec. Pe o probă se dozează iodometric sulfitul și tiosulfatul, adăugînd unui anumit volum din soluția acidă de iod, un volum din soluția de analizat, după care excesul de iod se retitrează cu tiosulfat.

Scanned with OKEN Scanner

Pe o altă probă se dozează numai tiosulfatul după trecerea sulfitului în formaldehidsulfit care nu reduce iodul. În acest scop, soluției neutralizate pînă la roz (fenolftaleină), i se adaugă 5 ml soluție 35—45 % aldehidă formică. Are loc următoarea reacție :

$$SO_3^{2-} + CH_2O + H_2O = CH_2O \cdot HSO_3^- + OH^-,$$

deci soluția devine mai alcalină și de aceea culoarea soluției se intensifică. Se decolorează cu acid acetic și se adaugă încă 20 ml acid acetic 10 %, după care se titrează repede cu soluția de iod în prezența amidonului pînă la albastru persistent 5 min. Din consumul de iod se calculează cantitatea de tiosulfat din proba de analizat și care, scăzută din consumul total de iod, dă consumul de iod corespunzător sulfitului.

12. Dozarea sulfurii, sulfitului și tiosulfatului în amestec. Pe o probă a soluției se dozează sulfura prin precipitare cu o suspensie de carbonat de zinc proaspăt precipitat.

Se filtrează și, după spălarea sulfurii cu alcool 5 %, aceasta se dozează iodometric. În filtrat se dozează tiosulfatul după înlăturarea sulfitului cu aldehidă formică. Pe o altă probă se determină consumul de iod total (soluția de analizat se adaugă în soluția acidă de iod, care trebuie să fie în exces). Din acest consum total de iod se scade cantitatea de iod corespunzătoare sulfurii și tiosulfatului și astfel rezultă cantitatea de iod corespunzătoare sulfitului din proba analizată.

13. Dozarea mercurului metalic. Mercurul metalic este oxidat de soluție de iod la Hg^{2+} ; are loc următoarea reacție :

$$Hg + J_2 = HgJ_2$$

(pentru sistemul $Hg^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Hg$, $E_0 = 0{,}35$ V, în soluție 10^{-1} n de HCl).

Iodura mercurică rezultată se dizolvă în iodura de potasiu conținută în soluția de iod, după reacția :

$$HgJ_2 + 2KJ = K_2\,[HgJ_4].$$

Dozarea se execută în modul următor : se adaugă în vasul în care se găsește mercurul metalic un exces din soluția acidă de iod și după ce se agită 4—5 min, se retitrează cu tiosulfat excesul de iod.

Cantitatea de mercur din proba analizată va fi :

$$g\ Hg = \frac{n \cdot T \cdot 100{,}305}{126{,}91}.$$

14. Dozarea mercurului din sărurile sale. Se reduce mercurul din sarea respectivă, după care se dozează iodometric. Se procedează în modul următor : în soluția de sare mercurică, care va conține cel mult 0,15 g mercur, se adaugă 1—2 g KJ : mercurul trece în $[HgJ_4]^{2-}$. Se adaugă

apoi 10 ml NaOH $4n$ și 3 ml soluție de formaldehidă 35—40%, agitînd puternic. Are loc reacția următoare :

$$K_2[HgJ_4]+CH_2O+3NaOH=Hg+HCOONa+2KJ+2NaJ+2H_2O.$$

După 2—3 min se acidulează cu 10 ml acid acetic glacial, se adaugă 25—30 ml soluție $10^{-1}n$ de iod și se agită pînă la dizolvarea completă a mercurului. Se retitrează apoi excesul de iod cu tiosulfat.

Cantitatea de sare mercurică din proba analizată va fi :

$$g\ HgX_2 = \frac{n \cdot T \cdot HgX_2}{253{,}84},$$

în care $X = Cl^-$, NO_3^- etc...

15. Dozarea hidrosulfitului (ditionitului). Hidrosulfiții sînt oxidați de către iod după reacția :

$$Na_2S_2O_4 + 3J_2 + 4H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 6HJ.$$

Pentru sistemul :

$$S_2O_4^{2-} + 2H_2O - 2e^- \rightleftharpoons 2HSO_3^- + 2H^+$$

$$E = -0{,}01 + 0{,}029 \lg \frac{[HSO_3^-]^2[H^+]^2}{[S_2O_4^{2-}]}.$$

Rezultă deci în prima fază sulfit care este oxidat mai departe în sulfat.

Din cauza potențialului redox scăzut al hidrosulfitului, acesta se oxidează ușor în sulfit și de aceea, de obicei, este impurificat cu sulfit, astfel încît o titrare directă cu iod nu este concludentă.

Pentru dozarea hidrosulfitului se procedează în modul următor : se oxidează în mediu alcalin, în prealabil, cu ionul Hg^{2+}, iar mercurul rezultat se titrează iodometric. Combinația mercurică se folosește sub formă de tetraiodomercuriat. Are loc următoarea reacție :

$$K_2[HgJ_4] + Na_2S_2O_4 + 4NaOH = Hg + 2NaJ + 2KJ + 2Na_2SO_3 + 2H_2O.$$

Se prepară în prealabil soluția de tetraiodomercuriat prin adaosul unei soluții de KJ (10 g) la o soluție 5% de $HgCl_2$ (50 ml) pînă la dizolvarea completă. Se adaugă acestei soluții 20 ml NaOH $2n$ și apoi soluția de hidrosulfit, agitîndu-se totodată. După 2—3 min se filtrează printr-un strat de azbest, se spală și apoi se adaugă pe pîlnie soluția de iod, care după 2—3 min se pune la trompă, se spală bine cu apă și apoi în soluția astfel obținută se retitrează cu tiosulfat excesul de iod.

Cantitatea de hidrosulfit din proba analizată va fi :

$$g\ Na_2S_2O_4 = \frac{n \cdot T \cdot 87{,}06}{126{,}91}.$$

Scanned with OKEN Scanner

16. Dozarea acidului cianhidric și a cianurilor. În soluție apoasă cianurile sînt oxidate de iod după reacția :

$$CN^- + J_2 \rightleftharpoons JCN + J^-$$

sau pentru acidul cianhidric :

$$HCN + J_2 \rightleftharpoons JCN + H^+ + J^-.$$

Pentru sistemul $CN^- - 2e^- \rightleftharpoons CN^+$, $E_0 = 0{,}67$ V la $pH = 0$ și $E_0 = 0{,}02$ V la $pH = 8$, așadar echilibrul în reacția redox cu iodul va fi cu atît mai mult deplasat spre dreapta, cu cît soluția va fi mai alcalină. Se lucrează în modul următor : soluția de cianură se titrează direct, după aducerea la $pH \approx 10$, cu soluția de iod în prezența tetraclorurii de carbon sau a cloroformului. Soluția de HCN se neutralizează în prealabil cu $NaHCO_3$ și Na_2CO_3 (pînă la $pH \approx 10$), după care se titrează direct cu iod în prezența cloroformului, tetraclorurii de carbon, benzenului etc. pînă la colorarea în violet a „indicatorului" (titrare cu punct final extras).

Nu se folosește ca indicator amidonul, deoarece spre sfîrșitul titrării, cînd concentrația în CN^- este redusă, iodul adăugat va fi tot mai greu redus de cianură (viteza de reacție mai mică) din cauza puternicei sale afinități pentru amidon și de aceea titrarea în aceste condiții va fi greoaie și cu erori.

Cantitatea de CN^- din proba analizată va fi :

$$g\ CN^- = \frac{n \cdot T \cdot 13{,}009}{126{,}91}.$$

17. Dozarea hidrazinei. Hidrazina este oxidată de iod după reacția :

$$N_2H_4 + 2J_2 = N_2 + 4HJ.$$

Se titrează direct cu iod, în soluție de bicarbonat de sodiu (1 g $NaHCO_3$ pentru 25 ml soluție $10^{-1}n$ de hidrazină) în prezența amidonului. Spre sfîrșitul titrării se adaugă încet soluția de iod pînă la albastru care persistă 4—5 min.

Dozarea iodometrică a hidrazinei se poate face și adăugînd un exces din soluția de iod, soluției bicarbonatice de hidrazină (sau sulfat de hidrazină), care se retitrează apoi cu tiosulfat.

Cantitatea de hidrazină din proba analizată va fi :

$$g\ N_2H_4 = \frac{n \cdot T \cdot 8{,}012}{126{,}91},$$

sau :

$$g\ N_2H_4 \cdot H_2SO_4 = \frac{n \cdot T \cdot 32{,}532}{126{,}91}.$$

18. Dozarea aldehidei formice. În soluție alcalină, aldehida formică este oxidată la formiat de către iod după următoarea reacție :

$$CH_2O + J_2 + 3NaOH = HCOONa + 2NaJ + 2H_2O.$$

Într-un volum din soluția care conține 0,015—0,03 g formaldehidă se adaugă 25 ml soluție $10^{-1}n$ de iod și 2 ml soluție $4n$ de NaOH. După 15 min se acidulează cu HCl și se titrează excesul de iod cu tiosulfat.

Cantitatea de formaldehidă din proba analizată va fi :

$$g\ CH_2O = \frac{n \cdot T \cdot 15{,}005}{126{,}91}.$$

19. Dozarea acetonei. În soluție alcalină, acetona este trecută în iodoform cu ajutorul soluției de iod, după următoarea reacție :

$$CH_3 - CO - CH_3 + 3J_2 + 4NaOH = CHJ_3 + CH_3 - COONa + 3NaJ + 3H_2O$$

Se lucrează în modul următor : într-un volum de 10 ml soluție de acetonă, cel mult 0,2 %, se adaugă 25 ml soluție NaOH și 25 ml soluție n de iod. După 10 min se acidulează cu HCl și se titrează excesul de iod cu tiosulfat.

Cantitatea de acetonă din proba analizată va fi :

$$g\ acetonă = \frac{n \cdot T \cdot 9{,}675}{126{,}91}.$$

c. Dozarea iodometrică a oxidanților

Reacția generală care are loc într-o dozare iodometrică a unui oxidant se poate scrie în modul următor :

$$A^{m+} + nJ^- = A^{(m-n)+} + \frac{n}{2} J_2.$$

Iodura adăugată nu trebuie să conțină iodat. Iodul rezultat din reacție se titrează cu tiosulfat în prezența amidonului sau în prezența altui indicator, după condițiile de lucru.

1. Dozarea arseniaților. În soluție acidă arseniații oxidează iodul din ioduri la iod elementar după reacția :

$$H_3AsO_4 + 2KJ + 5HCl \rightleftharpoons AsCl_3 + J_2 + 2KCl + 4H_2O$$

Echilibrul reacției este cu atît mai mult deplasat spre dreapta, cu cît soluția este mai acidă și de aceea se lucrează în soluție de HCl peste 4 n. Pentru sistemul $As^{5+} + 2e^- \rightleftharpoons As^{3+}$, $E_0 = 1{,}00$ V, la $pH = 0$.

Această reacție induce și reacția de oxidare a acidului iodhidric de către oxigenul atmosferic ($4HJ + O_2 = 2H_2O + 2J_2$) și de aceea se lucrează în curent de CO_2 (în absența aerului).

În soluția de arsen at 10^{-1} n (10 ml) se adaugă 15 ml HCl conc. și puțin bicarbonat de sodiu pentru ca bioxidul de carbon format să îndepărteze oxigenul din soluție. Se adaugă apoi 1 g KJ (în 10 ml apă), și după 5 min,

în care timp se mai adaugă bicarbonat, se titrează iodul rezultat cu tiosulfat. Concentraţia în HCl va trebui să fie peste 4 n deci aproximativ 16 %.

Cantitatea de arsen din proba analizată va fi :

$$g\ As = \frac{n \cdot T \cdot 37{,}455}{126{,}91},$$

în care :

n reprezintă numărul de mililitri :

T — titrul soluţiei de tiosulfat exprimat în iod.

2. Dozarea magneziului. Se precipită magneziul ca arseniat de magneziu şi amoniu, din care apoi se dozează iodometric acidul arsenic corespunzător. Se procedează în modul următor : în soluţia neutră de sare de magneziu (1 ml să conţină aproximativ 3 mg Mg), se adaugă în exces o soluţie de arseniat şi dacă apare un precipitat, acesta se dizolvă în HCl adăugat în picături ; se aduce la fierbere şi se adaugă amoniac în exces slab. Are loc următoarea reacţie :

$$H_3AsO_4 + MgX_2 + 3NH_4OH = NH_4MgAsO_4 + 2NH_4X + 3H_2O.$$

Se lasă în repaus 10—12 ore, apoi se filtrează şi se spală precipitatul cu o soluţie 2 % de amoniac. Se dizolvă precipitatul cu HCl, se spală bine cu apă fierbinte şi se titrează iodometric acidul arsenic corespunzător cantităţii de magneziu din proba analizată.

Cantitatea de magneziu din proba analizată va fi :

$$g\ Mg = \frac{n \cdot T \cdot 12{,}16}{126{,}91},$$

în care :

n reprezintă numărul de ml soluţie de tiosulfat ;

T — titrul soluţiei de tiosulfat.

Pentru dozarea iodometrică a magneziului se poate proceda şi altfel : se precipită magneziul cu un exces dintr-o soluţie titrată (iodometric) de arseniat, care apoi se retitrează iodometric. În acest scop se prepară o soluţie de arseniat (50 ml), se adaugă NH_4Cl (2g pentru 50 ml soluţie $10^{-1}n$) şi amoniac 10 % (10 ml pentru 50 ml soluţie), se aduce la fierbere şi se adaugă apoi în picături soluţia de analizat. După 3 ore se filtrează şi se spală cu o soluţie 2 % de amoniac. Totul se prinde într-un balon cotat de 200—250 ml şi se aduce cu apă la semn, se ia o cotă-parte şi se titrează iodometric excesul de arseniat după metoda cunoscută.

3. Dozarea stibiului. Dozarea stibiului pentavalent se efectuează ca şi dozarea arseniaţilor. Are loc următoarea reacţie :

$$SbCl_5 + 2KJ = SbCl_3 + J_2 + 2KCl$$

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de stibiu din proba analizată va fi :

$$g\ Sb = \frac{n \cdot T \cdot 60{,}88}{126{,}91}.$$

4. Dozarea permanganatului. Se face după cum s-a arătat la stabilirea titrului soluției de permanganat cu ajutorul tiosulfatului (p. 275). Cantitatea de permanganat din proba analizată va fi :

$$g\ KMnO_4 = \frac{n \cdot T \cdot 31{,}606}{126{,}91}.$$

5. Dozarea cromaților și bicromaților. În soluție acidă, iodul din ioduri este oxidat de bicromat după reacția :

$$6KJ + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3J_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

Soluției de cromat sau de bicromat i se adaugă 1,5—2 g KJ dizolvată în 15—20 ml apă apoi se acidulează cu H_2SO_4 $2n$ sau cu HCl $2n$. Se lasă la întuneric 2—3 min și se titrază icdul cu tiosulfat.

Cantitatea de cromat din proba analizată va fi :

$$g\ Me_2CrO_4 = \frac{n \cdot T \cdot Me_2CrO_4}{3 \cdot 126{,}91},$$

în care Me = K^+, Na^+ etc. și

$$g\ Me_2Cr_2O_7 = \frac{n \cdot T \cdot Me_2Cr_2O_7}{3126{,}91},$$

în care Me = K^+, Na^+ etc.

6. Dozarea bariului. Pentru dozarea iodometrică a bariului acesta se precipită cu un exces dintr-o soluție titrată de bicromat de potasiu care apoi se retitrează. Are loc următoarea reacție :

$$2BaX_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2BaCrO_4 + 2HX + 2KX.$$

Se procedează în modul următor : soluția neutră a sării de bariu se aduce într-un balon cotat și se adaugă un exces dintr-o soluție de K_2CrO_4, se aduce cu apă la semn și după 3 ore se filtrează și într-o cotă-parte a filtratului se dozează iodometric excesul de bicromat.

Cantitatea de bariu din proba analizată va fi :

$$g\ Ba = \frac{n \cdot T \cdot 68{,}68}{126{,}91}.$$

7. Dozarea stronțiului. Pentru dozarea stronțiului se procedează ca și pentru bariu, cu singura deosebire că după adaosul de bicromat, se adaugă amoniac pînă la trecerea culorii soluției în galben și se completează pînă la semn cu alcool. După 3—5 ore se adaugă într-o cotă-parte a filtratului KJ și apoi se acidulează, după care se titrează iodul rezultat cu tiosulfat. Cantitatea de stronțiu din proba analizată va fi :

$$g\ Sr = \frac{n \cdot T \cdot 43{,}81}{126{,}91}.$$

Scanned with OKEN Scanner

8. Dozarea plumbului. Pentru dozarea plumbului se procedează ca şi la dozarea bariului.

Cantitatea de plumb din proba analizată va fi :

$$g\ Pb = \frac{n \cdot T \cdot 103{,}805}{126{,}91}.$$

9. Dozarea sărurilor cerice. Se face aşa cum se va descrie la stabilirea titrului soluţiei cerice cu ajutorul tiosulfatului. (p. 332).

Cantitatea de sare cerică din proba analizată va fi :

$$g\ CeX_4 = \frac{n \cdot T \cdot CeX_4}{126{,}91}.$$

în care $X = NO_3^-, Cl^-, \frac{1}{2} SO_4^{2-}$ etc.

10. Dozarea bromaţilor. Se face de asemenea aşa cum se va arăta la stabilirea titrului soluţiei de bromat pe cale iodometrică cu ajutorul tiosulfatului. (p. 318). Cantitatea de bromat din proba analizată va fi :

$$g\ MeBrO_3 = \frac{n \cdot T \cdot MeBrO_3}{6 \cdot 126{,}91},$$

în care $Me = Na^+, K^+$ etc.

11. Dozarea iodaţilor. Se face după metoda de stabilire a titrului soluţiei de iodat pe cale iodometrică cu ajutorul tiosulfatului. (p. 326).

Cantitatea de iodat din proba analizată va fi :

$$g\ MeJO_3 = \frac{n \cdot T \cdot MeJO_3}{6 \cdot 126{,}91},$$

în care $Me = Na^+, K^+$ etc.

12. Dozarea iodometrică a plumbului şi argintului (din iodaţi). Ionii Pb^{2+} şi Ag^+ formează cu anionul iodat, combinaţii greu solubile şi anume $S = 3{,}10 \cdot 10^{-13}$ pentru $Pb(JO_3)_2$ şi $S = 5{,}3 \cdot 10^{-8}$ pentru $AgJO_3$.

În soluţia slab acidă ($pH \sim 4—5$) a sării de plumb sau de argint se adaugă un exces dintr-o soluţie titrată de KJO_3, într-un balon cotat. Se aduce cu apă la semn şi după o oră se filtrează printr-un filtru uscat. Se ia o cotă-parte din filtrat şi excesul de iodat se dozează iodometric.

13. Dozarea cloraţilor. În mediu acid cloraţii oxidează iodurile după reacţia :

$$ClO_3^- + 6H^+ + 6J^- \rightleftharpoons 3J_2 + Cl^- + 3H_2O$$

Pentru sistemul :

$$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O.$$

$E_0 = 1{,}45$ V (calculat la $p\mathrm{H} = 0$). Viteza reacției de la stînga la dreapta este redusă și crește o dată cu creșterea concentrației de clorat și de ioni de hidrogen, precum și în prezența unor catalizatari ca OsO_4 și $RuCl_3$. Se poate lucra deci în două moduri : fără catalizator și în prezența catalizatorilor.

În soluția de clorat (25 ml $10^{-1}n$) se adaugă 4—5 ml HCl conc. și puțin bicarbonat de sodiu, apoi 1—2 g KJ și 20 ml HCl conc. Se lasă 5 min în care timp se mai adaugă cîte puțin bicarbonat în scopul ca bioxidul de carbon rezultat să îndepărteze oxigenul și astfel să se împiedice oxidarea iodurii de către oxigenul atmosferic. Se titrează apoi iodul rezultat cu tiosulfat.

Cantitatea de clorat din proba analizată va fi :

$$\text{g } MeClO_3 = \frac{n \cdot T \cdot MeClO_3}{6 \cdot 126{,}91}.$$

În prezența catalizatorilor (OsO_4, $RuCl_3$) concentrația în HCl va fi mai redusă (2—3n) și reacția de reducere a cloratului are loc cu mult mai repede (1—2 min).

14. Dozarea apei oxigenate. În mediu acid apa oxigenată oxidează iodurile după următoarea reacție :

$$H_2O_2 + 2J^- + 2H^+ = 2H_2O + J_2.$$

Pentru sistemul :

$H_2O_2 + 2H^+ + {}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$, $E_0 = 1{,}80$ V (calculat la $p\mathrm{H}=0$).

Se lucrează în modul următor. În soluția de apă oxigenată adusă în prealabil la concentrația de aproximativ $10^{-1}n$, se adaugă 10 ml H_2SO_4 4 n și 1—2 g KJ (în 10 ml apă) și după 5 min iodul rezultat din reacție se titrează cu tiosulfat.

Viteza reacției redox se poate accelera mult prin adaosul de 2—3 picături dintr-o soluție m de molibdat de amoniu (catalizator).

Cantitatea de apă oxigenată din proba analizată va fi :

$$\text{g } H_2O_2 = \frac{n \cdot T \cdot 17{,}008}{126{,}91}.$$

Cum din două molecule de H_2O_2 rezultă o moleculă de O_2, pentru a exprima concentrația apei oxigenate în volume, se calculează în modul următor : pentru n_1 ml soluție H_2O_2 analizată se află :

$$\frac{n \cdot T \cdot 17{,}008}{126{,}91} \text{ g } H_2O_2$$

și pentru 1 000 ml soluție se află :

$$\frac{1\,000 \cdot n \cdot T \cdot 17{,}008}{n_1 \cdot 126{,}91} \text{ g } H_2O_2.$$

Scanned with OKEN Scanner

Cum din $2 \cdot H_2O_2 = 2 \cdot 34{,}016 = 68{,}032$ g H_2O_2 rezultă 22,39 l O_2, din cantitatea de apă oxigenată dintr-un litru vor rezulta :

$$\frac{n \cdot T \cdot 5{,}598}{n_1 \cdot 126{,}91} l\ O_2$$

(la 0 °C şi 1 at).

15. Dozarea piroluzitei. În mediu acid bioxidul de mangan oxidează iodura după reacţia :

$$MnO_2 + 2KJ + 4H^+ = Mn^{2+} + J_2 + 2K^+ + 2H_2O.$$

În aceste condiţii, oxigenul atmosferic oxidează de asemenea o parte a iodurii în iod elementar şi, în consecinţă, se lucrează în curent de CO_2 (adaos de bicarbonat). Cum însă produsul natural conţine fier care prin dizolvare trece în forma ferică şi care va oxida de asemenea iodura, se va lucra în prezenţă de acid fosforic care complexînd ionii Fe^{3+} înlătură această sursă de erori.

Pentru sistemul :

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O.$$

$E_0 = 1{,}30$ V.

Din proba de analizat cît mai fin mojarată (trecută prin sita de 4 900 ochiuri) se ia o cantitate şi i se adaugă 20 ml H_3PO_4 $4n$ şi 1—1,5 g KJ (în 10 ml apă).

Se adaugă totodată şi bicarbonat de sodiu (înainte) şi după o dizolvare completă se titrează iodul rezultat cu tiosulfat.

16. Dozarea fierului. Iodurile sînt oxidate de către ionul Fe^{3+} în iod elementar după reacţia :

$$2Fe^{3+} + 2J^- = 2Fe^{2+} + J^2.$$

Se lucrează în modul următor. În soluţia slab clorhidrică a sării ferice, se adaugă 1—2 g KJ (în 10 ml apă) şi după 5 min se titrează cu tiosulfat iodul rezultat, pînă la decolorarea soluţiei. Se încălzeşte apoi repede la 50 °C şi se titrează pînă la decolorare persistentă.

Cantitatea de fier din proba analizată va fi :

$$g\ Fe = \frac{n \cdot T \cdot 55{,}85}{126{,}91}.$$

17. Dozarea nichelului şi a cobaltului. În soluţie neutră sau slab acidă, se oxidează nichelul sau cobaltul cu persulfat de amoniu pînă la Ni_2O_3, respectiv Co_2O_3. Are loc următoarea reacţie :

$$2NiX_2 + (NH_4)_2S_2O_8 + 3H_2O = Ni_2O_3 + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + 4HX,$$

respectiv :

$$2CoX_2 + (NH_4)_2S_2O_8 + 3H_2O = Co_2O_3 + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + 4HX.$$

În soluția neutră a sării de nichel sau de cobalt, se adaugă o soluție 10% de $(NH_4)_2S_2O_8$ și se fierbe 4—5 min. În acest timp se adaugă ZnO pentru îndepărtarea acidului care rezultă din reacție. Se lasă în repaos puțin timp pentru ca precipitatul să se depună și se spală pe filtru de 5—6 ori cu apă caldă. Filtrul împreună cu precipitatul se aduce într-un flacon, se adaugă apoi 1—2 g KJ, puțin bicarbonat și se acidulează cu HCl 1 : 1. După dizolvarea precipitatului, iodul rezultat se titrează cu tiosulfat.

Au loc următoarele reacții :

$$Ni_2O_3 + 2KJ + 6HCl = J_2 + 2NiCl_2 + 2KCl + 3H_2O$$

și

$$Co_2O_3 + 2KJ + 6HCl = J_2 + 2CoCl_2 + 2KCl + 3H_2O.$$

Cantitatea de nichel, respectiv de cobalt, din proba analizată va fi :

$$g\ Ni = \frac{n \cdot T \cdot 58,69}{126,91}$$

și

$$g\ Co = \frac{n \cdot T \cdot 58,94}{126,91}.$$

18. Dozarea clorului din apa de clor și a bromului din apa de brom. Se ia un anumit volum din apa de clor sau apa de brom și se aduce într-o soluție de KJ, astfel încît aceasta să fie în exces (nu trebuie să se simtă mirosul de iod, semn că tot iodul este trecut în complexul $K[J_3]$). Se titrează apoi iodul rezultat cu tiosulfat.

Au loc următoarele reacții :

$$Cl_2 + 2KJ = J_2 + 2KCl$$

și

$$Br_2 + 2KJ = J_2 + 2KBr.$$

Cantitatea de clor, respectiv de brom, din proba de analizat va fi :

$$g\ Cl = \frac{n \cdot T \cdot 35,457}{126,91}$$

și

$$g\ Br = \frac{n \cdot T \cdot 79,916}{126,91}.$$

19. Dozarea hipocloriților (de sodiu, potasiu și clorura de var). În soluție acidă, hipocloriții oxidează iodura pînă la iod. Au loc următoarele reacții :

$$KClO + 2KJ + 2CH_3COOH = J_2 + KCl + 2CH_3COOK + H_2O$$
$$NaClO + 2KJ + 2CH_3COOH = J_2 + NaCl + 2CH_3COOK + H_2O$$
$$CaOCl_2 + 2KJ + 2CH_3COOH = J_2 + CaCl_2 + 2CH_3COOK + H_2O.$$

Scanned with OKEN Scanner

În soluția unui acid tare, iodura ar putea fi oxidată și de ClO_3^-, adeseori prezent, și de aceea se titrează în mediu de acid acetic, deoarece în aceste condiții numai hipocloritul acționează ca oxidant.

Se cîntărește o anumită cantitate de hipoclorit sau se ia un anumit volum din soluția sau suspensia omogenă (clorura de var), se adaugă 1—2 g KJ (în 10 ml apă) și se acidulează cu acid acetic pînă la pH≈3 , iar iodul rezultat se titrează cu tiosulfat.

Cantitatea de clor activ din proba analizată va fi :

$$\text{g clor activ} = \frac{n \cdot T \cdot 70{,}91}{2 \cdot 126{,}91},$$

iar în procente :

$$\% \text{ clor activ} = \frac{100n \cdot T \cdot 70{,}91}{2 \cdot a \cdot 126{,}91},$$

în care :

n reprezintă numărul de mililitri ;

T — titrul soluției de tiosulfat exprimat în iod ;

a — substanța cîntărită pentru analiză.

Este de notat că molecula hipocloritului, un atom de clor (la clorura de var unul din cei doi) echivalează cu doi atomi de clor din starea elementară, deoarece acești atomi de clor corespund la $Cl^+ + 2e^- \rightleftharpoons Cl^-$, în timp ce clorul elementar corespunde la $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$.

Astfel, pentru clorura de var pură, conținutul în clor activ va fi de 55,84 % ; conținutul în clor „ hipocloritic" este jumătate, adică de 27,92 %.

20. Dozarea cuprului *(Haën-Low)*. Sărurile cuprice sînt reduse de ioduri după reacția :

$$2Cu^{2+} + 2J^- = 2Cu^+ + J_2.$$

Această reacție a fost studiată în partea teoretică a titrimetriei oxido-reducătoare (p. 215).

În soluția slab acidă de sare cuprică (pH = 0,3—7,0) se adaugă o cantitate de iodură de potasiu de 3,5 ori mai mare decît aceea rezultată din raporturile stoechiometrice ale reacției. Se separă precipitatul de iodură cuproasă albă, iar iodul rezultat se titrează cu tiosulfat. Din cauză că iodul este adsorbit puternic de precipitatul de iodură cuproasă, sfîrșitul titrării se observă mai greu, deoarece o dată soluția decolorată, se colorează din nou în albastru datorită iodului care se eliberează din precipitat. Pentru a înlătura acest dezavantaj, spre sfîrșitul titrării se adaugă 10 ml soluție 10^{-1} n de KSCN, cînd are loc următoarea reacție :

$$CuJ + KSCN = Cu(SCN) + KJ.$$

Scanned with OKEN Scanner

Se formează la suprafața precipitatului de CuJ un strat de sulfocianură cuproasă mai greu solubilă (de 10 ori mai puțin solubilă decît iodura cuproasă) și astfel tot iodul înglobat în precipitat ajunge în soluție, ceea ce aduce cu sine un viraj net și persistent la sfîrșitul titrării.

Cantitatea de cupru din proba analizată va fi :

$$g\ Cu = \frac{n \cdot T \cdot 63{,}54}{126{,}91}.$$

d. Dozarea iodometrică a acizilor

Dozarea iodometrică a acizilor se bazează pe reacția de reducere a iodatului, în unele cazuri a bromatului, de către iodură, în prezența ionilor de hidrogen, după reacția :

$$JO_3^- + 5J^- + 6H^+ \rightleftarrows 3J_2 + 3H_2O$$

pentru care :

$$K = \frac{[J_2]^3}{[JO_3^-][J^-]^5[H^+]^6} = 2{,}63 \cdot 10^{48} \text{ (la } 18°\text{)}.$$

Viteza reacției depinde mai ales de concentrația în ioni de hidrogen și pentru acizii tari ca și pentru cei care au $K_a > 10^{-3}$, reacția este practic instantanee.

1. Dozarea iodometrică a acizilor mai tari ($K_a > 10^{-3}$). Pentru dozarea iodometrică a acizilor mai tari ($K_a > 10^{-3}$) se poate proceda după următoarele metode :

Metoda cu tiosulfat. Într-un anumit volum din soluția acidului se adaugă un exces dintr-o soluție de KJO_3 și KJ, iar iodul rezultat

$$(KJO_3 + 5KJ + 6HX = 3J_2 + 6KX + 3H_2O)$$

se titrează cu tiosulfat după 2—3 min în cazul acizilor mai slabi decît HCl. Pentru calculul cantității de acid, se observă din ecuația chimică că pentru fiecare echivalent de acid HX rezultă un echivalent de iod, deci :

$$g\ HX = \frac{n \cdot T \cdot HX}{126{,}91},$$

în care :

n reprezintă mililitri soluție de tiosulfat ;

T — titrul soluției de tiosulfat exprimat în iod.

Metoda este foarte exactă și permite dozarea acizilor tari chiar în concentrații pînă la 10^{-3} m.

Scanned with OKEN Scanner

2. Dozarea magneziului. Metoda se bazează pe dozarea iodometrică a primei trepte de disociere a acidului fosforic rezultat din dizolvarea cu HCl sau H_2SO_4 a fosfatului de magneziu și amoniu. Se procedează în modul următor : în soluția de sare de magneziu (care nu trebuie să conțină nici un alt cation greu), se adaugă o soluție de $(NH_4)_2HPO_4$ sau un alt fosfat solubil și apoi se acidulează cu HCl. Se încălzește la 70—80 °C și se adaugă în picături o soluție de amoniac 10 % pînă persistă un miros slab. Precipitatul de fosfat de amoniu și magneziu se lasă 12 ore, după care se filtrează și se spală cu apă, apoi cu alcool. Se aduce cu filtrul într-un flacon și se adaugă un exces dintr-o soluție de H_2SO_4 10^{-1} n. Are loc următoarea reacție :

$$2MgNH_4PO_4 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 2MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4.$$

Se adaugă un exces dintr-o soluție 10^{-1} n de $KBrO_3$ și 3g KJ ; au loc următoarele reacții :

$$6H_3PO_4 + KBrO_3 + 6KJ = 3J_2 + 6KH_2PO_4 + 3H_2O + KBr$$

și

$$3H_2SO_4 + KBrO_3 + 6KJ = 3J_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O + KBr.$$

În aceste condiții, numai treapta întîia de disociere a acidului fosforic este suficient de puternică pentru ca bromatul să poată oxida iodura.

Pentru reacția :

$$BrO_3^- + 6J^- + 6H^+ \rightleftharpoons Br^- + 3J_2 + 3H_2O$$

$$K = \frac{[Br^-][J_2]^3}{[BrO_3^-]\,[J^-]^6\,[H^+]^6} = 10^{81},$$

deci o reacție practic totală.

Se ține 30 min la 40—50 °C și se titrează iodul rezultat, cu tiosulfat.

Acidul sulfuric adăugat are titrul stabilit de asemenea pe cale iodometrică cu bromat.

Calculul cantității de magneziu rezultă din reacția de dizolvare a fostatului de magneziu și amoniu. Se observă că pentru fiecare atom de magneziu dispar 2 echivalenți de acid, adică după adaosul a trei echivalenți de acid rezultă numai un echivalent de acid (fosforic) activ în reacția de oxidare a iodului.

Așadar, dacă am adăugat n ml H_2SO_4 10^{-1} n (pentru dizolvarea precipitatului) care dintr-o soluție de bromat și iodură consumă n_1 ml soluție tiosulfat și dacă după dizolvare se consumă n_2 ml tiosulfat, atunci

$\frac{n_1 - n_2}{2} = n_3$ ml soluție tiosulfat corespunde cantității de magneziu existent în proba analizată, adică :

$$g\ Mg = \frac{n_3 \cdot T \cdot 24{,}32}{126{,}91},$$

în care : T este titrul soluției de tiosulfat exprimat în iod ;

24,32 — greutatea atomică a magneziului (24,32 g Mg corespund cu 126,91 g iod).

3. Metoda cu indicator de pH. Dacă într-o soluție de $Na_2S_2O_3$ (15 ml soluție 10 % de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) se află o cantitate cunoscută de KJO_3 (10 ml soluție $5 \cdot 10^{-1} n$) și se adaugă soluția unui acid tare, atunci atîta timp cît mai există iodat, soluția va fi neutră, deoarece toți ionii de hidrogen sînt consumați în reacția :

$$KJO_3 + 6HCl + 6Na_2S_2O_3 = KJ + 3Na_2S_4O_6 + 6NaCl + 3H_2O.$$

După ce tot iodatul a fost consumat, pH-ul soluției scade brusc și sfîrșitul titrării se poate observa cu ajutorul unui indicator a cărui culoare se schimbă între pH = 3,5 și pH = 6 (metiloranj la portocaliu, galben-dimetil la portocaliu, roșu-metil la roșu, amestec de verde-brom-crezol și roșu-metil pînă la violet). Deoarece aproape de sfîrșitul titrării, cînd concentrația în iodat este redusă, reacția se petrece cu viteză mică, trebuie ca schimbarea de culoare a indicatorului să persiste 3 min. Exactitatea metodei este de 0,2 %.

Nu se folosește un exces prea mare de tiosulfat deoarece în acest caz virajul indicatorului nu este destul de net.

4. Metoda cu indicator redox. Dacă soluția conține tiosulfat în cantitate determinată iar iodatul se găsește în exces, atunci atîta timp cît există tiosulfat, iodul care rezultă din reacție este din nou redus de către tiosulfat. După ce tot tiosulfatul a fost trecut în tetrationat, excesul de acid HX cauzează apariția de iod elementar care în prezența amidonului (în prealabil adăugat) colorează soluția în albastru.

Are loc următoarea reacție :

$$KJO_3 + 6HX + 6Na_2S_2O_3 = KJ + 3Na_2S_4O_6 + 6NaX + 3H_2O.$$

La 20 ml soluție $10^{-1} n$ de tiosulfat se adaugă 7 ml soluție 1 % de KJO_3 și se titrează cu acidul tare (HX) în prezența amidonului pînă la culoare albastră. Cantitatea de KJO_3 nu trebuie să treacă de 20 % față de cantitatea teoretică. Exactitatea metodei este de 0,2 %.

Scanned with OKEN Scanner

5. Dozarea iodometrică a acizilor mai slabi. Dozarea iodometrică a acizilor mai slabi este o problemă mai complicată. Din cauza concentrației mai reduse în ioni de hidrogen, reacția nu este cantitativă în sensul că viteza reacției este redusă și deci dozarea va fi însoțită de erori mari. Metoda iodometrică este aplicată numai dacă se poate atinge echilibrul reacției (practic totală).

Reacția practic totală se poate realiza prin mai multe căi.

Într-un interval suficient de timp. Soluția de iodat și iodură căreia i s-a adăugat soluția acidului de analizat, se lasă un timp mai îndelungat (30 min. la temperatura camerei), după care iodul rezultat se titrează cu tiosulfat. Se poate doza astfel acidul formic ($K = 1{,}77 \cdot 10^{-4}$), tartric (*d*) ($K_1 = 1{,}04 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 4{,}55 \cdot 10^{-5}$), salicilic ($K = 1{,}06 \cdot 10^{-3}$) și ceilalți acizi de tărie egală sau mai mare.

La temperatură mai ridicată și la presiune. Se introduce acidul într-o sticlă de presiune și i se adaugă soluția de iodat și iodură, apoi se introduce în baia de apă și după 10 min se răcește și se titrează iodul rezultat. În acest mod se poate doza acidul tartric (*d*), malic (*l*) ($K_1 = 3{,}86 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 1{,}29 \cdot 10^{-5}$) și ceilalți acizi de tărie egală sau mai mare.

Prin precipitarea unor acizi organici ca sare de calciu, magneziu sau zinc. Adăugînd soluției de acid săruri ale acestor cationi, acidul formează sărurile respective :

$$H_2A + CaCl_2 \rightleftharpoons CaA + 2HCl.$$

Reacția este reversibilă și prin adaosul soluției de iodat și iodură, ionii de hidrogen sînt consumați în reacția practic total deplasată spre dreapta :

$$JO_3^- + 5J^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3J_2 + 3H_2O$$

și astfel și echilibrul reacției de precipitare se deplasează spre dreapta suficient de mult pentru ca dozarea să fie exactă. Pentru fiecare echivalent de acid slab, rezultă deci un echivalent de acid tare HCl sau H_2SO_4, respectiv un echivalent de iod.

În acest mod se poate doza exact acidul oxalic ($K_1 = 6{,}5 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$).

Mulți oxi-acizi organici, formează combinații complexe cu ionii de Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+} sau Zn^{2+} și în același timp se eliberează o cantitate echivalentă de acid tare. Soluția sării metalice ca și iodura de potasiu se adaugă într-un exces mai mare.

Se poate doza astfel acidul tartric, lactic, malic și citric ($K_1 = 8{,}7 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, $K_3 = 4{,}0 \cdot 10^{-6}$).

Prin adaosul unui exces de tiosulfat. Dacă în reacția $JO_3^- + 5J^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3J_2 + 3H_2O$ se îndepărtează iodul din soluție, prin reducerea sa cu tiosulfat, echilibrul reacției se va deplasa de asemenea spre dreapta într-o așa măsură, încît reacția va putea decurge cantitativ chiar în soluții mai sărace în ioni de hidrogen, adică în soluțiile unor acizi mai slabi. În soluția acidului se adaugă soluția de KJO_3 și KJ și un exces dintr-o solu-

Scanned with OKEN Scanner

ție titrată de tiosulfat. După 15—30 min se titrează cu iod excesul de tiosulfat, determinîndu-se astfel cantitatea de tiosulfat consumată de către iodul rezultat din reacția cu acidul analizat.

Se pot doza astfel acidul acetic ($K = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$), succinic ($K_1 = 6{,}3 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 3{,}4 \cdot 10^{-6}$), benzoic ($K = 6{,}3 \cdot 10^{-5}$), oxalic, tartric, citric și toți acizii care au constanta de disociere mai mare decît 10^{-6}.

Dacă reacția de dispariție a ionilor de hidrogen a acidului slab cu iodat-iodură este practic totală, titrarea pe această cale este deosebit de exactă, deoarece în titrarea iodometrică, sfîrșitul titrării se observă cu o mare exactitate.

C. Bicromatometria

În soluție acidă, bicromatul este un oxidant puternic și acționează în modul următor :

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$E_0 = 1{,}07$ V (în $H_2SO_4 n$), $E_0 = 0{,}99$ V (în HCl n), și pentru care

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}.$$

În mediu acid, viteza reacției de la stînga la dreapta este mare, în timp ce în mediu alcalin, viteza de la dreapta spre stînga este mare. În soluția cu pH >2, viteza de la stînga la dreapta este redusă, deși potențialul este de aprox 1 V, și de aceea titrările cu bicromat se efectuează numai în mediu mai acid (pH$\approx$0).

Sfîrșitul titrării în bicromatometrie se observă cu ajutorul diferiților indicatori redox (difenil-amina, acidul difenil-amin-sulfonic, difenil-benzidina, p-nitro-fenil-amina etc.).

a. Prepararea și stabilirea titrului soluției de bicromat

Ca substanță pentru obținerea unei soluții de bicromat, se folosește bicromatul de potasiu prin simpla dizolvare în apă.

Pentru obținerea unei soluții cu titru cunoscut de bicromat se poate proceda fie prin cîntărirea bicromatului de potasiu $K_2Cr_2O_7$ (substanță etalon, în prealabil uscată la 120—130°C, după ce a fost pulverizată, greutatea echivalentă 49,037 g), fie prin titrarea unei soluții de bicromat.

Scanned with OKEN Scanner

Stabilirea titrului soluției de bicromat se face în modul următor:

— *Cu sare Mohr.* În soluție de H_2SO_4 sau de HCl, sărurile feroase sînt oxidate de către bicromat după reacția:

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + \\ + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

Se introduce 1—1,5 g, sare Mohr (greutate echivalentă 392,15 g) într-o soluție (50 ml) n de H_2SO_4 se adaugă 5 ml H_3PO_4 concentrat (85%) și se titrează cu soluția de bicromat în prezența difenil-aminei sau acidului difenil-amin-sulfonic pînă la albastru persistent, respectiv pînă la violet persistent.

Titrul soluției de $K_2Cr_2O_7$ va fi:

$$T = \frac{a \cdot 49{,}035}{n \cdot 392{,}15},$$

în care:

n reprezintă numărul de mililitri soluție $K_2Cr_2O_7$ folosită;

a — sare Mohr, în g.

b. Dozări cu ajutorul soluției de bicromat

1. Dozarea fierului. În ultimul timp metoda de dozare a fierului cu bicromat este din ce în ce mai folosită și tinde să aibă o utilizare de același grad ca și metoda cu permanganat.

Cauzele care determină această utilizare tot mai largă a metodei cu bicromat sînt două:

— neobișnuita stabilitate a soluției de bicromat și

— posibilitatea folosirii unui indicator intern redox.

Stabilitatea soluției de bicromat este de ordinul zecilor de ani (30 ani), și dacă se ține seamă de faptul că din cauza potențialului redox mai scăzut al sistemului bicromat (1,07 V la $pH = 0$), față de sistemul permanganat (1,50 la V $pH = 0$), soluția de bicromat nu oxidează în general substanțele organice care se află în minereurile de fier și deci nu este nevoie de prealabila calcinare a probei de minereu, că nu oxidează nici V^{4+}, atunci utilizarea tot mai largă a acestei soluții pentru dozarea fierului este pe deplin justificată.

Necesitatea folosirii unui indicator redox la titrarea cu bicromat reprezintă desigur un „dezavantaj" față de metoda cu permanganat, dar care este cu prisosință compensat de avantajele arătate mai înainte.

La titrarea fierului cu bicromat în soluție acidă (la $pH \approx 0$), potențialul la echivalență va fi:

$$E = \frac{3E_{0Cr} + E_{0Fe}}{4} = \frac{3 \cdot 1{,}07 + 0{,}78}{4} = 0{,}998 \text{ V}.$$

Scanned with OKEN Scanner

În realitate, în soluția H_2SO_4 *n* potențialul la punctul de echivalență este mult mai mic decît cel teoretic și anume aproximativ de 0,65V pentru titrarea unei soluții 10^{-1} *m* de Fe^{2+} cu o soluție 10^{-1} *n* de $K_2Cr_2O_7$, fără nici un adaos de apă.

În soluție 2 *n* de H_3PO_4, potențialul la punctul de echivalență este de aproximativ 0,70 V.

În prezența defenil-aminei, metoda este însoțită de erori pînă la —0,4% în soluție de H_2SO_4, și pînă la —0,2% în soluție de H_3PO_4. În prezența acidului difenil-amin-sulfonic, titrarea prezintă același grad de exactitate.

Modul de lucru. În soluția de sare fieroasă se adaugă 10 ml H_2SO_4 6 *n*, 5 ml H_3PO_4 conc. (85%) și 5—7 picături indicator. În cazul difenil-aminei, titrarea se conduce pînă la culoarea albastră care nu se mai intensifică, iar în cazul acidului difenil-amin-sulfonic, pînă la apariția culorii violete.

Se pot doza cantități reduse de fier, titrînd cu soluții de bicromat 10^{-2} *n* și chiar 10^{-3} *n*.

Acidul fosforic se adaugă pentru mai multe motive: leagă complex fierul, micșorînd potențialul acestuia și deci apropiind potențialul de echivalență de cel al indicatorul și totodată decolorează ionul Fe^{3+} ceea ce contribuie la o observare mai ușoară a virajului indicatorului. Din cauza complexării fierului, „gradul de reversibilitate" al difenil-aminei este mărit mărindu-se ușurința de reducere a formelor de oxidare a difenil-aminei (produși de culoare cenușiu-verzuie care persistă și care fac mai dificilă observarea virajului propriu-zis al acesteia), forme care apar la locul de cădere a picăturii de bicromat. Probabil că ionii Fe^{3+} cu aceste forme de oxidare a difenil-aminei formează compuși greu solubili stabili, a căror formare este împiedicată o dată cu complexarea și deci cu dispariția (practic) a ionilor Fe^{3+}. (C. Liteanu și V. Steau).

Este de notat că acidul fosforic se poate înlocui cu un amestec de Na_2HPO_4 sau NaH_2PO_4 și H_2SO_4, deoarece și în acest caz se formează tot H_3PO_4.

Cantitatea de fier din proba analizată va fi :

$$g\ Fe = \frac{n \cdot T \cdot 55{,}85}{49{,}035},$$

în care :

n reprezintă numărul de mililitri ;

T — titrul soluției de $K_2Cr_2O_7$.

Dozarea fierului total. Pentru dozarea fierului total dintr-o soluție, se reduce în prealabil Fe^{3+} la Fe^{2+} și apoi se titrează în modul cunoscut cu bicromat.

Pentru reducerea sării ferice în sare feroasă se procedează astfel : în soluția ferică (10 ml) se adaugă 10 ml soluție 6 *n* de HCl și se încălzește aproape de fierbere. Se adaugă apoi, picătură cu picătură, dintr-o soluție de $SnCl_2$ ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 150 g cu 1 000 ml soluție 6 *n* de HCl) pînă la decolorare și o picătură în exces. Are loc reacția următoare :

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}.$$

Scanned with OKEN Scanner

După răcire se oxidează excesul de clorură stanoasă cu ajutorul unei soluții de $HgCl_2$ (soluție apoasă 5%) și anume, se adaugă 10 ml din această soluție. Nu trebuie să apară decît un slab precipitat de Hg_2Cl_2 ($SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$). Pentru sistemul $2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$, $E_0 = 0{,}91$ V.

Se adaugă mai departe apă pînă la 200 ml, apoi 10 ml soluție 6 n de H_2SO_4 și 5 ml H_3PO_4 conc. și se titrează cu bicromat în modul cunoscut.

Din fierul total se scade fierul bivalent, determinat pe o probă aparte, și se obține cantitatea de fier trivalent.

2. Dozarea staniului. În soluție clorhidrică, staniul bivalent se titrează exact cu ajutorul soluției de bicromat, în prezență de difenil-amină. Titrarea se efectuează în curent de CO_2 pentru a împiedica (prin alungarea oxigenului) oxidarea ionului stanos.

Cantitatea de staniu din proba analizată va fi:

$$g\ Sn = \frac{n \cdot T \cdot 59{,}35}{49{,}012}.$$

3. Dozarea vanadiului. În soluție sulfurică ($3n$) vanadații oxidează ionul feros, reducîndu-se la V^{4+}. Se adaugă un exces dintr-o soluție titrată de sare Mohr și se retitrează apoi cu bicromat în prezența acidului difenil-amin-sulfonic sau a difenil-aminei, după un prealabil adaos de 15 ml H_3PO_4 conc.

Are loc următoarea reacție:

$$2H_3VO_4 + 2FeSO_4 + 3H_2SO_4 = 2VOSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O.$$

Cantitatea de vanadiu din proba analizată va fi:

$$g\ V = \frac{n \cdot T \cdot 50{,}95}{55{,}85},$$

în care:

n reprezintă numărul de mililitri;

T — titrul soluției de sulfat feros exprimat în Fe.

D. Bromatometria

În soluție acidă, bromatul de potasiu (bromații) este un oxidant puternic și reacționează în modul următor:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$$

respectiv (în prezență de Br^-).

$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2\ Br_2 + 3H_2O$, pentru care $E_0 = 1{,}48$ V (la $pH = 0$) și $E_0 = 1{,}21$ V (la $pH = 3$):

Scanned with OKEN Scanner

În prezență de Br^-, așa după cum s-a arătat, reacționează în modul următor :

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O$$

și de aceea, totdeauna, la titrarea cu bromat, la sfîrșitul titrării apare brom elementar (cu bromatul în exces), care se recunoaște după coloratia galbenă a soluției. De fapt pentru sesizarea sfîrșitului reacției în titrimetria cu bromat se folosesc indicatori și anume metiloranjul (soluție apoasă 0,1 %) roșul metil (soluție 0,2 % în alcool de 40 %), indigo-carminul (soluție apoasă 0,1 %), acizii indigo-sulfonici, α-nafto-flavona, seleniul (de fapt acidul selenios) și alții.

Ca indicator se mai folosește tetraclorura de carbon, colorată în violet cu 2 picături dintr-o soluție apoasă saturată cu iod. Excesul de bromat, la sfîrșitul titrării, oxidează iodul ($BrO_3^- + 3J_2 + 6H^+ = 6J^+ + Br^- + 3H_2O$), o dată cu decolorarea tetraclorurii de carbon.

Unii din acești indicatori (metiloranjul, roșul metil) funcționează ireversibil și își schimbă culoarea la sfîrșitul titrării cu excesul din soluția de bromat, care cu bromura formată în reacția de oxidare, eliberează brom.

Bromul astfel rezultat distruge metiloranjul sau roșul metil și culoarea soluției trece de la roșu la galben foarte deschis (practic incolor).

Spre sfîrșitul titrării, deci cînd cantitatea de reducător scade mult, la locul unde cade picătura de bromat are loc o distrugere parțială a indicatorului (se eliberează brom) mai ales la o agitare insuficientă și de aceea se agită puternic și totodată se adaugă din nou indicator, după care se titrează pînă la decolorare.

Soluțiile colorate se vor titra în lumină ultravioletă în prezență de α-nafto-flavonă, a cărei fluorescență albastră dispare la sfîrșitul titrării o dată cu apariția bromului.

a. Prepararea și stabilirea titrului soluției de bromat

Pentru obținerea unei soluții de bromat cu titru cunoscut, se poate pleca de la bromatul de potasiu substanță etalon (greutatea echivalentă 27,836). Bromatul de potasiu impur se poate purifica ușor prin 3—4 recristalizări din apă și uscarea în etuvă la 180 °C a substanței astfel obținute. Soluțiile neutre de bromat sînt stabile.

Pentru stabilirea titrului unei soluții de bromat se poate proceda în mai multe moduri și anume :

— *Cu ajutorul trioxidului de arsen*, As_2O_3, greutatea echivalentă 49,455 g, substanță etalon, uscat în prealabil la 105—110 °C. Se cîntăresc 0,10—0,15 g As_2O_3 și se dizolvă într-un flacon pe baia de apă cu ajutorul unei soluții de bicarbonat de sodiu (care mai conține și puțin carbonat de sodiu). După dizolvare și răcire, se adaugă HCl conc. astfel încît soluția să fie de concentrație 1,5—2 *n* în HCl, apoi 1—2 picături metiloranj sau

Scanned with OKEN Scanner

roşu metil. Se titrează cu soluţia de bromat şi, spre sfîrşitul titrării, se mai adaugă 1—2 picături de indicator, după care se continuă titrarea agitînd puternic şi adăugînd reactivul, în picături, pînă la decolorarea soluţiei. Are loc următoarea reacţie :

$$3AsCl_3 + KBrO_3 + 6HCl = 3AsCl_5 + KBr + 3H_2O$$

şi

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$$

Titrul soluţiei de bromat va fi :

$$T = \frac{a \cdot 27{,}835}{n \cdot 49{,}455},$$

în care :

a reprezintă cantitatea în g de As_2O_3 cîntărit ;

n — numărul de mililitri soluţie $KBrO_3$.

Cu ajutorul tiosulfatului. Din soluţia de bromat se iau 20—30 ml şi se adaugă 10 ml soluţie KJ care conţin 1,5—2,0 g substanţă. Se adaugă apoi HCl conc. sau H_2SO_4 astfel încît, final, soluţia să fie 1 n. Are loc următoarea reacţie :

$$KBrO_3 + 6KJ + 6HCl = KBr + 3J_2 + 6KCl + 3H_2O.$$

Iodul rezultat se titrează cu tiosulfat în prezenţa amidonului.

Titrul soluţiei de $KBrO_3$ va fi :

$$T = \frac{n_1 \cdot T_1 \cdot 27{,}835}{n \cdot 126{,}91},$$

în care :

n reprezintă numărul de mililitri soluţie $KBrO_3$ analizat ;

n_1 — mililitri tiosulfat ;

T_1 — titrul soluţiei de tiosulfat exprimat în iod.

b. Dozări cu ajutorul soluţiei de bromat

1. Dozarea arsenului. Pentru dozarea arsenului se procedează ca şi la stabilirea titrului soluţiei de bromat cu ajutorul trioxidului de arsen. Soluţia arsenioasă trebuie să conţină HCl în concentraţie de 1,5—2 n. Ca indicator se poate folosi alături de metiloranj şi indigoul (3 picături dintr-o soluţie sulfurică 0,2 %) : culoarea trece de la albastru prin galben-verzui la galben. Are loc următoarea reacţie :

$$3AsCl_3 + KBrO_3 + 6HCl = 3AsCl_5 + KBr + 3H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de arsen din proba analizată va fi :

$$g\ As = \frac{n \cdot T \cdot 37{,}455}{27{,}835},$$

în care :

n reprezintă numărul de mililitri ;

T — titrul soluției de bromat.

Ca indicator redox reversibil se poate folosi și seleniul elementar. În acest caz se lucrează în modul următor : în soluția de arsenit se adaugă 5g KBr, se diluează cu apă pînă la 35 ml și se adaugă apoi 25 ml HCl conc. Se încălzește la 55—60 °C și după ce se adaugă 1 ml soluție n de H_2SeO_3 (soluția devine roșie din cauza reducerii selenitului : $2AsCl_3 + H_2SeO_3 + 4HCl = 2\,AsCl_5 + Se + 3H_2O$), se titrează cu soluția de $KBrO_3$ pînă la decolorare

$$(3Se + 2KBrO_3 + 12HCl = 3SeCl_4 + 2KBr + 6H_2O)$$

Se poate efectua titrarea și în soluție sulfurică 9—10 n, precum și în prezența soluției de iodură-amidon (5 ml soluție amidon și 2 ml soluție KJ, 10^{-2} m).

2. Dozarea stibiului. Pentru dozarea stibiului se procedează ca și pentru dozarea arsenului. Pentru a împiedica hidroliza sării de stibiu, se adaugă acid tartric (2g pentru 100 ml soluție) și se titrează cu soluția de bromat în prezența metiloranjului, roșului metil sau indigoului. Are loc următoarea reacție :

$$3SbCl_3 + KBrO_3 + 6HCl = 3SbCl_5 + KBr + 3H_2O$$

Cantitatea de stibiu din proba analizată va fi :

$$g\ Sb = \frac{n \cdot T \cdot 60{,}88}{27{,}835}.$$

3. Dozarea staniului. Dozarea staniului bivalent cu ajutorul soluției de bromat se execută ca și dozarea arsenului și stibiului. Deoarece ionul Sn^{2+} este ușor oxidat de către oxigen, titrarea se va efectua în absența aerului și anume într-un curent de CO_2. În prezența de iodură-amidon, titrarea se conduce ușor pînă la apariția colorației albastre.

4. Dozarea stibiului și staniului dintr-un aliaj. Aliajul în strujituri care conține stibiu și staniu (0,5 g) se tratează cu 15—20 ml H_2SO_4 conc. într-un flacon. Se încălzește pe sită pînă la completa dizolvare. Au loc următoarele reacții :

$$2Sb + 6H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

și

$$Sn + 4H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O.$$

Scanned with OKEN Scanner

Aşadar, stibiul trece în soluţie ca Sb^{3+}, iar staniul ca Sn^{4+}.

Se continuă încălzirea pentru îndepărtarea bioxidului de sulf, apoi se răceşte şi se adaugă cu atenţie 100 ml apă şi 50 ml HCl conc. şi apoi din nou, 100 ml apă. Se titrează în prezenţa metiloranjului pînă la decolorarea soluţiei. Aproape de sfîrşitul titrării se mai adaugă 2—3 picături metiloranj şi apoi se continuă adaosul soluţiei de bromat în picături.

Pentru dozarea staniului se adaugă fier redus (reducător), pentru care $E_0 = -0{,}44$ V ($Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$), într-un vas ca cel arătat în fig. 43. Se încălzeşte la fierbere, care se menţine pînă la dizolvarea completă a fierului, apoi se răceşte şi în curent de CO_2 (v. dozarea iodometrică a staniului) stibiul se reduce în stare elementară, iar staniul la Sn^{2+}. Se titrează cu soluţia de bromat şi bromură în prezenţă de iodură-amidon pînă la apariţia unei colorаţii albastre.

Dozarea stibiului nu este împiedicată de Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ag^+, Cr^{3+}. Numai cantităţi mai mari de cupru împiedică observarea uşoară a sfîrşitului reacţiei.

Dozarea staniului este împiedicată de cupru dacă se găseşte peste 8%, deoarece în decursul operaţiei de reducere Cu^{2+} trece la Cu^+, care în acest caz (deci cantităţi mai mari) va fi oxidat parţial de către bromat chiar înaintea sfîrşitului oxidării staniului.

5. Dozarea iodurilor (Metoda ciano). Dozarea iodurilor cu bromat în prezenţa cianurii se poate efectua întocmai ca şi dozarea cu iodat. Are loc următoarea reacţie :

$$3KJ + KBrO_3 + 3HCN + 3HCl = 3JCN + KBr + 3KCl + 3H_2O$$

Cantitatea de iodură din proba analizată va fi :

$$g J^- = \frac{n \cdot T \cdot 63{,}46}{27{,}835}.$$

6. Dozarea hidrazinei. În soluţia de hidrazină se adaugă HCl conc. pînă cînd concentraţia ajunge la 20% şi se titrează în prezenţa indigoului (2—3 picături soluţie sulfurică 0,2%), pînă dispare culoarea. Are loc următoarea reacţie :

$$3N_2H_4 + 2KBrO_3 = 3N_2 + 2KBr + 6H_2O.$$

Cantitatea de hidrazină din proba analizată va fi :

$$g\, N_2H_4 = \frac{n \cdot T \cdot 8{,}007}{27{,}835},$$

sau de $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$:

$$g\, N_2H_4 \cdot H_2SO_4 = \frac{n \cdot T \cdot 32{,}528}{27{,}835}.$$

Scanned with OKEN Scanner

E. Soluția de bromat și bromură

Sînt multe substanțe care reacționează, practic cantitativ cu bromul elementar și de aceea pentru dozarea acestora ar urma să se utilizeze o soluție de brom.

Deoarece soluțiile de brom își modifică titrul, bromul fiind destul de volatil, chiar în soluțiile de KBr sau de HCl (se formează în aceste cazuri $K[Br_3]$ și $H[Br_2Cl]$), se lucrează mult mai ușor cu o soluție de bromat și bromură, care în mediu acid eliberează brom după următoarea reacție:

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O.$$

Soluția de bromat și bromură conține un exces de bromură față de bromat (după reacția de mai sus) și are titrul stabilit în bromat.

Pentru prepararea unei soluții de bromat și bromură de titru cunoscut se poate întrebuința bromat de potasiu, substanță etalon, din care pentru o soluție $10^{-1}n$, se cîntăresc 2,7835 g și 35 g KBr și într-un balon cotat se aduce cu apă, la semn, după prealabila dizolvare (p. 318).

Stabilirea titrului soluției de bromat și bromură se face pe cale iodometrică. În acest scop se procedează întocmai ca și la stabilirea titrului soluției de bromat cu ajutorul tiosulfatului.

În titrimetria cu ajutorul soluției de bromat și bromură, se poate proceda în două moduri:

— direct, fie în prezență de iodură-amidon, cînd excesul de bromat eliberează iod din iodură și colorează în albastru amidonul, fie în prezență de indicator redox ireversibil de exemplu metiloranj, sau

— cu exces din soluția de bromat și bromură, iar excesul de bromat se dozează iodometric după prealabila adăugare de KJ. Excesul de bromat și bromură dă reacția:

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$$

și

$$3Br_2 + 6KJ = 3J_2 + 6KBr.$$

Dozări cu ajutorul soluției de bromat și bromură

1. Dozarea fenolului. Cu bromul elementar fenolul trece în urma unei reacții de substituție în tribrom-fenol greu solubil:

$$C_6H_5OH + 3Br_2 = C_6H_2Br_3OH + 3HBr.$$

Pentru dozarea fenolului se procedează în modul următor: într-un flacon cu dop șlefuit se introduce soluția de fenol, se adaugă un exces din soluția de bromat și bromură și apoi se acidulează cu H_2SO_4. Pentru 0,03 g fenol (25 ml soluție $10^{-2}m$) se adaugă 26 ml soluție $10^{-1}n$ de $KBrO_3$ și 5—10 ml

soluție 4n de HCl sau H_2SO_4. Se lasă 10 min, apoi se adaugă 1 g KJ și, cu tiosulfat, se titrează iodul rezultat prin oxidarea iodurii cu excesul de bromat, respectiv cu bromul elementar.

Cantitatea de fenol din proba analizată va fi :

$$g\ C_6H_5OH = \frac{n \cdot T \cdot 15{,}685}{27{,}835}$$

(greutatea echivalentă a fenolului în această reacție de substituție este : $\frac{M}{6} = \frac{94{,}108}{6} = 15{,}685$),

T este titrul soluției de $KBrO_3$;

n — numărul de ml soluție $KBrO_3$ consumați de către fenolul din proba analizată.

2. Dozarea altor substanțe organice. În mod cu totul analog dozării fenolului cu ajutorul soluției de bromat și bromură, se pot doza multe alte substanțe organice din seria fenolilor și altele.

În tabela 71 sînt trecute o serie de substanțe organice care se pot doza pe această cale.

Tabela 71

Substanțe organice care se pot doza cu ajutorul soluției de bromat și bromură

Substanța	Dizolvantul	Durata de bromurare în min	Consumul de brom	Substanța	Dizolvantul	Durata de bromurare în min	Consumul de brom
p-Clor-fenol .	NaOH	30	$2Br_2$	Acid acetil-salicilic . . .	NaOH	30	$3Br_2$
o-Nitro-fenol .	NaOH	30	$2Br_2$	*m*-Crezol . . .	NaOH	1	$3Br_2$
m-Nitro-fenol .	NaOH	5—30	$3Br_2$	Timol	NaOH	15—20	$2Br_2$
p-Nitro-fenol .	NaOH	5—30	$2Br_2$	Anilina . . .	HCl	5—10	$3Br_2$
Acid salicilic .	NaOH	30	$3Br_2$	Acid *m*-amino-benzoic . . .	NaOH	10—15	$3Br_2$
Salicilat de metil	NaOH	30	$3Br_2$	*m*-Toluidina .	HCl	5—10	$3Br_2$

Bromurarea anilinei, *m*-toluidinei și acidului *m*-amino-benzoic trebuie să aibă loc sub 15°C, pentru că în caz contrar, reacția de substituție este însoțită și de una de oxidare.

3. Dozarea anilinei. În soluție clorhidrică anilina se poate doza prin titrare directă sub 15°C cu soluția de bromat și bromură în prezență de indigo-carmin, ca indicator. Are loc următoarea reacție :

$$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 = C_6H_2Br_3NH_2 + 3HBr.$$

Scanned with OKEN Scanner

4. Dozarea *o*-oxi-chinoleinei (oxina). În soluție clorhidrică *o*-oxi-chinoleina trece cantitativ cu bromul elementar în 5,7-dibrom-*o*-oxi-chinoleină. Are loc următoarea reacție :

$$C_9H_7ON + 2Br_2 = C_9H_5Br_2ON + 2HBr.$$

Titrarea cu soluția de bromat și bromură se poate efectua și direct în prezență de iodură-amidon sau alți indicatori (metiloranj, roșu-metil sau indigo-carmin), precum și adăugînd un exces de soluție, urmînd ca apoi să se retitreze excesul de bromat (bromul) pe cale iodometrică.

Deoarece o moleculă de oxină consumă 4 echivalenți de brom, greutatea sa echivalentă va fi :

$$\frac{\text{Oxină}}{4} = \frac{145{,}154}{4} = 36{,}288 \text{ g}.$$

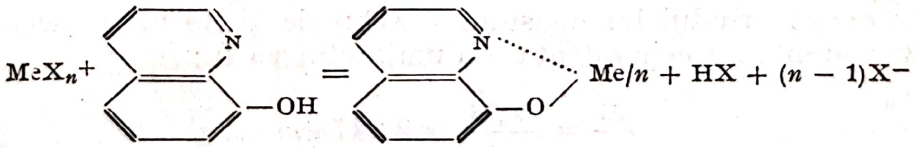
Cantitatea de *o*-oxi-chinoleină din proba analizată va fi :

$$\text{g oxină} = \frac{n \cdot T \cdot 36{,}288}{27{,}835}.$$

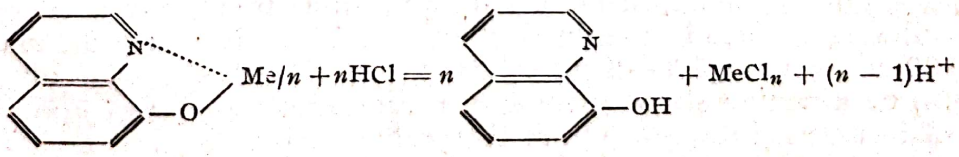
Este de notat că la adaosul de KJ (pentru dozarea excesului de bromat), apare un precipitat brun, care este un produs de adiție al iodului la dibrom-derivatul oxinei, însă care, pe măsură ce se adaugă tiosulfat, dispare, rămînînd numai iodul elementar care, cu amidonul, formează produsul de adiție cunoscut de culoare albastră.

Titrarea excesului de bromat trebuie să aibă loc cel mult la 10 min după adaosul acestuia, în caz contrar avînd loc și o reacție de oxidare a dibrom-derivatului oxinei.

5. Dozarea unor metale prin titrarea oxinei corespunzătoare oxinatului metalului. Oxina formează complecși interni, greu solubili, cu mulți cationi. Reacția este sensibilă și prezintă importanță în special pentru dozarea metalelor ușoare, aluminiu, magneziu și calciu. Schematic, reacția oxinei cu sărurile unor cationi poate fi reprezentată în modul următor :



În această reacție oxina funcționează ca un acid ($K_a = 3{,}1 \cdot 10^{-10}$). Oxinații diferitelor metale sînt solubili în HCl după reacția :



Oxina este destul de greu solubilă în apă ; în acizi este ușor solubilă, formînd săruri de chinoliniu, funcționînd și ca o bază ($K_b = 6{,}2 \cdot 10^{-10}$).

6. Dozarea aluminiului. În soluţia sării de aluminiu, adusă la pH ≈ 3 şi acidulată cu 3—5 ml acid acetic $4n$, se adaugă agitîndu-se puternic, un exces dintr-o soluţie de oxină 3%, preparată în modul următor: se dizolvă 3 g oxină în 3 ml acid acetic glacial şi apoi se diluează cu 100 ml apă caldă; se picură amoniac pînă începe precipitarea, după care se filtrează.

Se obţine astfel o soluţie de oxină cu minimum de acid în exces. Cantitatea de oxină trebuie să fie de 20 ori mai mare decît cantitatea de aluminiu aflată în volumul de soluţie analizată.

Pentru a nu scădea pH-ul soluţiei din cauza formării acidului HX, o dată cu reacţia de precipitare, în soluţia de aluminiu se adaugă 1—3 g acetat de sodiu cu scopul de a tampona soluţia.

După adaosul soluţiei de oxină în exces (se recunoaşte prin colorarea galbenă a soluţiei), se aduce la fierbere şi precipitatul de oxinat de aluminiu se filtrează printr-un creuzet de sticlă sau porţelan şi se spală cu puţină apă caldă iar apoi cu apă rece, pînă cînd soluţia care trece devine incoloră. Precipitatul se dizolvă pe filtru (creuzet) cu o soluţie alcoolică de HCl (sau cu HCl 10—15 %) amestecînd cu o baghetă de sticlă pentru a ajuta dizolvarea. Se filtrează la trompă şi se spală creuzetul cu apă fierbinte. În soluţia rezultată se mai adaugă HCl (dacă este necesar), astfel încît să aibă o concentraţie de 7 % în HCl ($2n$) şi se titrează cu soluţia de bromat şi bromură. Dacă se foloseşte ca indicator indigo-carminul, metiloranjul sau roşul metil, spre sfîrşitul titrării se adaugă din nou indicator.

Se poate titra şi cu exces de bromat, care se retitrează iodometric.

Prezenţa altor metale care precipită cu oxina în aceste condiţii, împiedică evident dozarea aluminiului. În condiţiile de lucru descrise (pH-ul soluţie 4—7), prezenţa magneziului şi calciului nu împiedică dozarea (precipitarea) aluminiului.

Cantitatea de aluminiu din proba analizată va fi:

$$\text{g Al} = \frac{n \cdot T \cdot 2{,}247}{27{,}835}.$$

Deoarece în molecula oxinatului de aluminiu participă trei molecule de oxină, care la rîndul lor consumă 4 echivalenţi de brom fiecare, deci 12 în total, greutatea echivalentă a aluminiului va fi:

$$\frac{\text{Al}}{12} = \frac{26{,}98}{12} = 2{,}247 \text{ g}.$$

7. Dozarea magneziului. Deoarece oxinatul de magneziu este cu mult mai uşor solubil în acizi, decît cel de aluminiu, precipitarea cu oxină a magneziului se va face în mediu slab alcalin. În soluţia sării de magneziu (50—100 ml) se adaugă 1—2 ml soluţie $2n$ de NH_4Cl şi 0,5—1 ml soluţie 10 % ($6n$) de amoniac şi se aduce apoi la fierbere. Se adaugă apoi soluţia de oxină în exces şi după 5 min se filtrează printr-un creuzet de sticlă sau porţelan. Se spală cu o soluţie de amoniac 0,5 %. Mai departe, se lucrează exact ca şi în cazul dozării aluminiului.

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de magneziu din proba analizată va fi :

$$g\,Mg = \frac{n \cdot T \cdot 3{,}04}{27{,}835}.$$

Echivalentul magneziului va fi a opta parte din atomul-gram, deoarece la oxinatul de magneziu participă două molecule de oxină, deci :

$$\frac{Mg}{8} = \frac{24{,}32}{8} = 3{,}04 \text{ g}.$$

F. Iodatometria

În soluție acidă iodatul este un oxidant puternic, corespunzător sistemului :

$$JO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} J_2 + 3\,H_2O$$

respectiv :

$$2\,JO_3^- + 12\,H^+ + 10e^- \rightleftharpoons J_2 + 6\,H_2O$$

$E_0 = 1{,}19$ V (la pH $= 0$), și pentru care

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{10} \lg \frac{[JO_3^-]^2 [H^+]^{12}}{[J_2]}.$$

În soluție puternic clorhidrică (4—5 n), iodatul acționează în modul următor :

$$JO_3^- + 6\,H^+ + 4e^- \rightleftharpoons J^+ + 3\,H_2O$$

$E_0 = 1{,}23$ V, respectiv

$$JO_3^- + Cl^- + 6\,H^+ + 4e^- \rightleftharpoons JCl + 3\,H_2O$$

Iodații sînt stabili în soluții neutre.

a. Iodatometria în soluții mai puțin acide (pH $= 1 - 2$)

În soluție mai puțin acidă, iodatul acționează cu cinci electroni așa cum s-a arătat mai înainte.

Pentru obținerea unei soluții de iodat se pleacă fie de la iodatul de sodiu, fie de la cel de potasiu, cîntărindu-se cantitatea corespunzătoare normalității dorite.

Scanned with OKEN Scanner

b. Stabilirea titrului soluției de iodat

Pentru obținerea unei soluții titrate de iodat se poate folosi iodatul de potasiu, KJO_3, sau biiodatul de potasiu $KJO_3 \cdot HJO_3$.

Stabilirea titrului soluției de iodat se face pe cale iodometrică în modul următor: unui anumit volum din soluția de iodat, i se adaugă o soluție de KJ și apoi se acidulează cu HCl sau H_2SO_4, astfel încît pentru 0,1 g KJO_3 sau $NaJO_3$, să se adauge 5—7 ml soluție n de HCl sau H_2SO_4.

Are loc următoarea reacție:

$$KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 3J_2 + 3H_2O + 6\,KCl$$

Iodatul rezultat se titrează cu tiosulfat.

Deoarece pentru o moleculă de iodat în reacția de oxidare a iodului rezultă șase atomi de iod, titrul soluției de iodat, exprimat în KJO_3, va fi:

$$T = \frac{n_1 \cdot T_1 \frac{KJO_3}{6}}{n \cdot 126{,}92} = \frac{n_1 \cdot T_1 \cdot 35{,}67}{n \cdot 126{,}92},$$

în care:

n_1 reprezintă mililitri soluție $Na_2S_2O_3$;
T_1 — titrul soluției de tiosulfat exprimat în iod;
n — mililitri soluție de KJO_3.

c. Dozări cu soluția de iodat în mediu mai puțin acid

Numărul metodelor în care se folosește soluția de iodat în mediu nu prea acid ($pH \approx 1$) este destul de redus. Se dau unele dintre aceste metode.

1. Dozarea iodurilor. Într-un volum (10 ml soluție aproximativ $10^{-1}\,n$) din soluția iodurii unui metal care nu formează un iodat greu solubil, se adaugă un exces dintr-o soluție titrată de KJO_3. Se acidulează cu acid benzoic (1 g) și iodul rezultat se îndepărtează prin fierbere. Iodatul în exces se dozează iodometric, după răcirea soluției. Are loc de exemplu următoarea reacție:

$$KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 3J_2 + 6KCl + 3H_2O.$$

Pentru un mol KJO_3 (214,02 g) corespund șase atomi de iod, deci $6 \cdot 126{,}92 = 761{,}52$ g iod.

2. Dozarea bromurilor. Pentru dozarea bromurilor se procedează în același mod ca și pentru dozarea iodurilor. În soluția de bromură se adaugă un exces din soluția titrată de KJO_3, se acidulează cu H_2SO_4 (5 ml soluție

n de H_2SO_4, pentru 25 ml $KJO_3 10^{-1} n$) și se diluează cu apă la 60—70 ml. Are loc următoarea reacție :

$$2KJO_3 + 10KBr + 6\,H_2SO_4 = J_2 + 5\,Br_2 + 6H_2O + 6K_2SO_4.$$

Se fierbe soluția pentru a îndepărta iodul și bromul rezultați din reacție, se răcește apoi, și excesul de iodat se dozează iodometric.

Pentru calculul cantității de bromură din proba analizată se pleacă de la reacția de mai sus, după care la un mol KJO_3 corespund cinci moli de bromură.

d. Iodatometria în soluții puternic acide

În soluții puternic clorhidrice, iodatul acționează numai cu patru electroni după reacția :

$$JO_3^- + 6\,H^+ + 4e^- \rightleftharpoons J^+ + 3\,H_2O$$

în reacția de oxidare cu iodat în mediu puternic clorhidric, apare și iod elementar, care este oxidat apoi pînă la J^+ și de aceea sfîrșitul reacției se va sesiza cu ajutorul amidonului sau cu ajutorul cloroformului sau al tetraclorurii de carbon, care, inițial colorate de iod, se vor decolora cu excesul de iodat.

Se poate scrie deci că reacția de oxidare decurge în modul următor :

$$4\,JO_3^- + 24H^+ + 20e^- \rightleftharpoons 2\,J_2 + 12H_2O$$
$$JO_3^- + 2\,J_2 + 6H^+ \rightleftharpoons 5\,J^+ + 3H_2O$$
$$5\,JO_3^- + 30H^+ + 20e^- \rightleftharpoons 5\,J^+ + 15H_2O$$

adică tocmai reacția :

$$JO_3^- + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons J^+ + 3H_2O$$

Pentru legarea J^+ se pot folosi unii anioni, ca Br^- și CN^-, precum și acetonă.

În prezența bromurii are loc reacția :

$$JO_3^- + Br^- + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons JBr + 3H_2O.$$

În prezență de bromură se poate lucra în mediu mai puțin acid, deoarece compusul JBr este mai stabil (hidrolizează mai greu) decît JCl.

În prezență de cianură, respectiv de HCN (deoarece este în mediu acid, cînd are loc reacția $KCN + HCl = HCN + KCl$), reacția este următoarea :

$$JO_3^- + HCN + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons JCN + 3H_2O.$$

Scanned with OKEN Scanner

În prezența acetonei are loc următoarea reacție :

$$JO_3^- + C_3H_6O + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons JC_3H_5O + 3H_2O.$$

Se lucrează cu o soluție de iodat de sodiu sau de potasiu cu titru cunoscut. Dacă se prepară soluția plecînd de la KJO_3 prin cîntărirea acestei substanțe, atunci greutatea echivalentă va fi :

$$\frac{KJO_3}{4} = \frac{214,02}{4} = 53,505 \text{ g } KJO_3.$$

Dacă se utilizează biiodat de potasiu, atunci greutatea echivalentă va fi :

$$\frac{KJO_3 \cdot HJO_3}{8} = \frac{389,95}{8} = 48,744 \text{ g } KJO_3 \cdot HJO_3.$$

e. Stabilirea titrului soluției de iodat în mediu puternic clorhidric

Titrul se stabilește cu ajutorul trioxidului de arsen în modul următor : se cîntăresc 0,10—0,15 g As_2O_3 (uscat în prealabil la 105—110 °C), se aduce într-un flacon cu dop șlefuit apoi se adaugă o soluție 10 % de $NaHCO_3$ care conține și Na_2CO_3 și se dizolvă pe baia de apă.

Se acidulează apoi cu HCl conc, astfel încît concentrația finală să nu scadă sub 12%. Se adaugă apoi 5 ml cloroform sau tetraclorură de carbon și se titrează cu soluția de iodat pînă la decolorarea picăturii de cloroform sau de tetraclorură de carbon (culoarea violetă dispare).

Spre sfîrșitul titrării se agită foarte puternic,

Reacția care are loc se poate scrie astfel :

$$2AsCl_3 + KJO_3 + 6HCl = 2AsCl_5 + JCl + KCl + 3_2O$$

Titrul soluției de KJO_3 va fi :

$$T = \frac{a \cdot 214,02}{n \cdot 197,82},$$

în care :

a reprezintă grame As_2O_3 cîntărit ;
n — mililitri soluție KJO_3 folosiți.

f. Dozări cu soluția de iodat în mediu puternic acid

1. Dozarea iodurilor. Într-un balon cu dop șlefuit de 300 ml se introduc 50 ml soluție de iodură, se adaugă HCl conc. pînă cînd concentrația în HCl va fi cel puțin de 12 % ($4n$), se mai adaugă 5 ml cloroform și se titrează

cu soluția de iodat pînă la decolorarea cloroformului, agitîndu-se puternic spre sfîrșitul titrării.

Are loc următoarea reacție :

$$2KJ + KJO_3 + 6HCl = 3JCl + 3KCl + 3H_2O$$

Cantitatea de iodură din proba analizată va fi :

$$g\ J^- = \frac{n \cdot T \cdot 253{,}84}{214{,}02},$$

în care :

n reprezintă mililitri soluție iodat ;
T — titrul soluției de iodat.

2. Dozarea iodurilor cu iodat în prezența cianurii. Dozarea iodurilor cu iodat în prezența cianurii are avantajul asupra metodei descrisă mai înainte, pentru că se poate lucra în soluție mult mai slab acidă. Metoda de lucru este următoarea : soluția neutră de iodură este adusă într-un flacon cu dop șlefuit, se adaugă un volum egal de HCl 2,5 n (sau cel puțin 50 ml) și 6—8 ml soluție $5 \cdot 10^{-1}$ m de KCN și apoi 5 ml soluție de amidon. Se titrează agitînd puternic pînă la decolorarea soluției (de la albastru la incolor). Are loc următoarea reacție :

$$2KJ + KJO_3 + 3HCN + 3HCl = 3JCN + 3KCl + 3H_2O.$$

În locul acidului clorhidric se poate folosi și acid sulfuric $2n$ (același volum ca și pentru HCl), dar în acest caz se adaugă și 1—2 g NaCl pentru 100 ml soluție.

3. Dozarea iodurilor cu iodat în prezența acetonei. În soluția de iodură (într-un flacon cu dop șlefuit), se adaugă HCl conc. pînă la concentrația n sau H_2SO_4 pînă la concentrația $2n$, apoi 20—30 ml acetonă pentru 100 ml lichid. Se adaugă apoi 5 ml cloroform și se titrează cu soluția de iodat pînă cînd culoarea cloroformului trece de la brun (iodul în soluție acetonică) la gălbui.

Are loc următoarea reacție :

$$2\,KJ + KJO_3 + 3C_3H_6O + 3HCl = 3JC_3H_5O + 3KCl + 3H_2O.$$

4. Dozarea iodurilor în amestec cu iod. Pentru dozarea unei ioduri în amestec cu iod se procedează în modul următor : pe o probă se dozează iodul cu tiosulfat, iar pe o alta se dozează iodura și iodul cu iodat după una dintre metodele descrise. Au loc următoarele reacții :

$$2KJ + KJO_3 + 6HCl = 3JCl + 3KCl + 3H_2O$$

$$2J_2 + KJO_3 + 6HCl = 5JCl + KCl + 3H_2O.$$

Scanned with OKEN Scanner

Se calculează cantitatea de iodat corespunzătoare iodului dozat cu tiosulfat, se scade din cantitatea totală de iodat și astfel se obține cantitatea de iodat corespunzătoare iodurii.

5. Dozarea arsenului. Dozarea arseniților se execută după metoda descrisă pentru stabilirea titrului soluției de iodat. Rezultate tot așa de bune se obțin și la titrarea în prezență de KCN (v. metoda de dozare a iodurilor).

Cantitatea de arsen din proba analizată va fi:

$$g\ As = \frac{n \cdot T \cdot 149{,}82}{214{,}02}.$$

6. Dozarea stibiului. Pentru dozarea stibiului este mai indicată metoda de titrare în prezența cianurii, însă în acest caz, din cauza conținutului mai redus în HCl al soluției, în scopul împiedicării hidrolizei stibiului ($SbCl_3 + H_2O \rightleftharpoons SbOCl + 2HCl$), se adaugă acid tartric în cantitate suficientă să complexeze stibiul și deci să împiedice hidroliza acestuia.

Se poate titra și în soluție puternic clorhidrică în prezența a 5 ml cloroform, însă din cauza vitezei reduse de formare a monoclorurii de iod, titrarea este greoaie și duce la erori în plus (consum mai mare de KJO_3) și de aceea, în scopul măririi vitezei reacției, se adaugă spre sfîrșitul titrării 5 ml soluție $5 \cdot 10^{-1}\,m$ de JCl. Se titrează apoi în continuare cu soluția de iodat, agitînd puternic pînă la decolorarea cloroformului. Are loc următoarea reacție:

$$2SbCl_3 + KJO_3 + 6HCl = 2SbCl_5 + JCl + KCl + 3H_2O.$$

Pentru sistemul $Sb^{5+} + 2e^- \rightleftharpoons Sb^{3+}$, $E_0 = 0{,}80$ V (în soluție $3n$ de HCl).

Cantitatea de stibiu din proba analizată va fi:

$$g\ Sb = \frac{n \cdot T \cdot 243{,}52}{214{,}02}.$$

Soluția $5 \cdot 10^{-1}\,m$ de JCl se prepară astfel: se iau 1,75 g KJO_3 și 2,77 g KJ și se dizolvă în 25 ml apă într-un flacon de 100 ml. Se adaugă apoi 20 ml HCl conc. și 1 ml cloroform, după care se titrează cu o soluție $2{,}5 \cdot 10^{-2}\,m$ KJO_3 pînă la decolorarea cloroformului. Iodura trebuie să fie în slab exces și de aceea cloroformul va fi colorat în violet. Prin titrare cu KJO_3 tot iodul trece sub formă de JCl. Soluția astfel preparată se păstrează în sticlă brună.

7. Dozarea hidrazinei. Dozarea hidrazinei cu soluția de iodat se execută în aceleași condiții ca și dozarea iodurii în prezența cianurii.

Are loc următoarea reacție:

$$N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + KJO_3 + 2HCl = JCl + N_2 + KCl + 3H_2O + H_2SO_4.$$

Pentru sistemul $N_2H_4 - 4e^- \rightleftharpoons N_2 + 4H^+$, $E_0 = 0{,}45$ V (la pH=0).

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de hidrazină din proba analizată va fi :

$$g\ N_2H_4 = \frac{n \cdot T \cdot 32{,}03}{214{,}02}.$$

8. Dozarea mercurului din sărurile mercuroase (calomel). Se cîntărește atîta substanță încît să se obțină 1,0—1,5 g Hg_2Cl_2; se adaugă apă și HCl conc. pînă soluția conține 15—20 % HCl ; se mai adaugă 5 ml cloroform și se titrează cu soluția de iodat pînă cînd culoarea violetă a cloroformului dispare. Are loc următoarea reacție :

$$2Hg_2Cl_2 + KJO_3 + 6HCl = 4HgCl_2 + JCl + KCl + 3H_2O.$$

Pentru sistemul: $2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$, $E_0 = 0{,}91$ V.

Titrarea se execută într-un flacon cu dop șlefuit și se agită puternic mai ales spre sfîrșitul titrării.

Cantitatea de calomel din proba analizată va fi :

$$g\ Hg_2Cl_2 = \frac{n \cdot T \cdot 472{,}13}{214{,}02}.$$

G. Cerimetria

Sărurile cerice sînt oxidanți puternici în mediu acid : pentru sistemul: $Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$, $E_0 = 1{,}28$ V (în HCl n), $E_0 = 1{,}44$ V (în H_2SO_4 n), $E_0 = 1{,}61$ V (în HNO_3 n). Sărurile cerice hidrolizează ușor, precipitarea avînd loc la pH $\approx 0{,}8$, și din acest motiv soluția trebuie să fie acidă (pH ≈ 0).

Dintre sărurile cerice, sulfatul este mai ales folosit în titrimetria redox.

a. Prepararea unei soluții de sulfat ceric

Pentru prepararea unei soluții de sulfat ceric se poate pleca fie de la sulfatul ceric anhidru $Ce(SO_4)_2$, fie de la sulfatul dublu de amoniu și ceriu : $Ce(SO_4)_2 \cdot 2\,(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

Se cîntărește cantitatea corespunzătoare normalității dorite (60—70 g $Ce(SO_4)_2$, pentru soluția $\approx 10^{-1}\,n$) și apoi se dizolvă într-o soluție $1-2n$ de H_2SO_4, după care se diluează cu un volum egal de apă. Concentrația în acid sulfuric trebuie să fie $5 \cdot 10^{-1}\,n$ pînă la n.

Dacă după adaosul de acid sulfuric rămîne un reziduu, se filtrează și se lucrează mai departe cu această soluție.

Pentru obținerea unei soluții de sulfat ceric se poate pleca și de la oxidul ceric, CeO_2, care se tratează într-un pahar sau capsulă cu H_2SO_4 conc. și se menține pe baia de apă în fierbere, pînă la dizolvare. Pentru a controla dacă dizolvarea este terminată se ia cu bagheta o picătură din

Scanned with OKEN Scanner

conținutul vasului și se tratează cu apă acidulată cu H_2SO_4 într-o eprubetă. Dacă oxidul ceric conține unele impurități ca SiO_2, fosfat etc., proba dizolvării complete va fi negativă oricît ar sta pe baia de apă. În acest caz, după răcire se adaugă apă conținutului vasului în care a avut loc dizolvarea cu H_2SO_4 conc. și se filtrează. Soluția obținută trebuie să conțină H_2SO_4 în concentrație $5 \cdot 10^{-1} n$ pînă la n.

Ca substanță de plecare se poate folosi și oxalatul ceros $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, care prin calcinare ușoară (600—625°C), trece la oxid ceric CeO_2, care se transformă mai departe în sulfat după metoda descrisă.

Pentru prepararea unei soluții cerice se poate pleca și de la azotatul dublu de ceriu și amoniu, $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$, care este ușor solubil în apă acidulată cu HNO_3 și este stabil.

Stabilitatea soluției cerice este destul de mare, pînă la un an, și de aceea titrul se verifică rar (la un an). Lumina accelerează descompunerea soluției cerice (reducerea la ionul ceros Ce^{3+}, din cauza potențialului redox mai mare decît al oxigenului) și de aceea se păstrează în sticle brune.

O dată cu ridicarea temperaturii, stabilitatea soluției cerice nu se modifică apreciabil.

În general deci, stabilitatea soluției cerice este mai mare decît aceea a permanganatului de potasiu.

b. Stabilirea titrului soluției cerice

Stabilirea titrului soluției cerice se poate face prin mai multe metode:

Cu tiosulfat de sodiu. În soluția cerică (un anumit volum) se adaugă un exces dintr-o soluție de iodură de potasiu. Are loc următoarea reacție:

$$2Ce(SO_4)_2 + 2KJ = Ce_2(SO_4)_3 + J_2 + K_2SO_4.$$

Iodul rezultat se titrează cu tiosulfat în prezență de amidon, după reacția:

$$J_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

Titrul soluției cerice exprimat în Ce^{4+}, va fi:

$$T = \frac{n_1 \cdot T_1 \cdot 140{,}13}{n \cdot 126{,}91},$$

în care:

n este numărul de mililitri soluție cerică analizată;
n_1 — numărul de mililitri soluție de tiosulfat;
T_1 — titrul tiosulfatului exprimat în iod.

Cu ajutorul trioxidului de arsen, As_2O_3, greutatea echivalentă 49,94 g. În soluție clorhidrică arsenul trivalent este oxidat de către soluția cerică la arsen pentavalent după următoarea reacție:

$$AsCl_3 + 2Ce(SO_4)_2 + 2HCl = AsCl_5 + Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4.$$

Pentru sistemul $As^{5+} + 2e^- \rightleftharpoons As^{3+}$, $E_0 = 0{,}58$ V (în HCl n). Reacția este lentă și de aceea se lucrează în prezență de catalizator.

Se cîntăresc 0,25—0,35 g As_2O_3 și se dizolvă pe baia de apă în 15 ml soluție 7 % Na_2CO_3. După răcire se adaugă 80 ml apă, 20 ml HCl conc. și 5 ml soluție de JCl $5 \cdot 10^{-3}$ m drept catalizator (vezi prepararea acestuia în cele ce urmează) și se titrează la temperatura obișnuită cu soluția cerică în prezența *o*-fenantrolinei feroase ca indicator (o picătură soluție $2{,}5 \cdot 10^{-2}m$) pînă la trecerea culorii de la roșu-brun la albastru-palid. Se încălzește apoi la 50 °C și se continuă titrarea pînă cînd culoarea albastră-palidă persistă cel puțin un minut.

Titrul soluției cerice, exprimat în Ce^{4+}, va fi:

$$T = \frac{a \cdot 140{,}13}{n \cdot 49{,}466},$$

în care:

a reprezintă g As_2O_3;

n — mililitri soluție cerică folosită.

Soluția de monoclorură de iod $5 \cdot 10^{-3}$ m, JCl, se prepară în modul următor: se dizolvă 0,279 g KJ și 0,178 g KJO_3 în 250 ml apă, adăugîndu-se dintr-o dată 250 ml HCl conc. Are loc următoarea reacție:

$$KJO_3 + 2KJ + 6HCl = 3JCl + 3KCl + 3H_2O.$$

Iodura va fi în slab exces și de aceea la început se obține și iod liber. Se adaugă 1 ml cloroform și o soluție de KJO_3 $10^{-2}m$ pînă la decolorare, cînd tot iodul va trece sub formă de JCl.

Soluția astfel preparată se păstrează la adăpost de lumină.

Cu ajutorul oxalatului de sodiu $Na_2C_2O_4$, greutatea echivalentă 67,01 g, sau *al acidului oxalic*, greutatea echivalentă 63,034.

În soluție clorhidrică, ionul oxalat este oxidat de către soluția cerică pînă la bioxid de carbon, după următoarea reacție:

$$Na_2C_2O_4 + 2Ce(SO_4)_2 = 2CO_2 + Ce_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4.$$

Reacția este lentă și de aceea se lucrează în prezența unui catalizator.

Se cîntăresc 0,15—0,20 g oxalat de sodiu, se dizolvă în 20—25 ml apă și se adaugă 15—25 ml HCl conc. și 5 ml soluție $5 \cdot 10^{-3}m$ de JCl drept catalizator. Se încălzește la 45—50 °C și, menținîndu-se la această temperatură, se titrează cu soluția cerică în prezența *o*-fenantrolinei feroase ca indicator (2 picături), pînă cînd culoarea roșie trece la albastru foarte slab, persistent cel puțin un minut.

Titrul soluției cerice, exprimat în Ce^{4+}, va fi:

$$T = \frac{a \cdot 140{,}13}{n \cdot 67{,}01}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Cu ajutorul sării Mohr, greutatea echivalentă 392,16 g. Soluția cerică oxidează sărurile feroase în soluție acidă, după următoarea reacție care are loc cu viteză mare:

$$2FeSO_4 + 2Ce(SO_4)_2 = Fe_2(SO_4)_3 + Ce_2(SO_4)_3.$$

Se cîntărește 1—1,5 g sare Mohr și se aduce într-un flacon în care se găsesc 50 ml soluție H_2SO_4 *n*; se adaugă două picături soluție de *o*-fenantrolină feroasă și se titrează cu soluția cerică la temperatura obișnuită pînă la trecerea culorii de la roșiatic la un albastru foarte slab, persistent cel puțin un minut.

Ca indicator se poate folosi și acidul difenil-amin-sulfonic, nitro-difenil-amina sau acidul difenil-amin-carboxilic și în general toți indicatorii redox care au potențialul normal în soluție acidă ($pH \approx 0$) în jurul valorii de 1 V.

Titrul soluției cerice exprimat în Ce^{4+} va fi:

$$T = \frac{a \cdot 140{,}13}{n \cdot 391{,}9}.$$

c. Dozări cu ajutorul soluției cerice

1. Dozarea fierului. În sărurile feroase, fierul se dozează cu soluția cerică în modul arătat la stabilirea titrului acesteia. Ionul Cl^- nu împiedică titrarea. Sărurile ferice sînt în prealabil reduse la forma feroasă cu ajutorul unei soluții de $SnCl_2$ așa cum s-a descris la dozarea cu permanganat. După reducere se adaugă 10—15 ml soluție H_2SO_4 35 % și se titrează cu soluția cerică în prezența *o*-fenantrolinei feroase (2 picături) pînă la trecerea culorii de la roșu la albastru deschis, persistent cel puțin un minut, sau a altui indicator redox potrivit (acid-difenil-amin-sulfonic sau acid difenil-amin-carboxilic etc).

Cantitatea de fier în proba analizată va fi:

$$g\ Fe = \frac{n \cdot T \cdot 55{,}85}{140{,}13},$$

în care

n reprezintă mililitri soluție cerică;
T — titrul soluției cerice exprimat în Ce^{4+}.

2. Dozarea azotiților. Azotiții sînt oxidați de soluția cerică la azotați după următoarea reacție:

$$2\ Ce(SO_4)_2 + NO_2^- + H_2O = Ce_2(SO_4)_3 + NO_3^- + H_2SO_4.$$

Pentru sistemul $NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$, $E_0 = 0{,}93$ V (în H_2SO_4 *n*).

Se lucrează în modul următor : se ia un anumit volum din soluția cerică și se aduce într-un flacon, după care se titrează la 45—50 °C cu azotit pînă aproape de decolorare. Se adaugă două picături soluție *o*-fenantrolină feroasă și se continuă titrarea pînă cînd culoarea trece de la slab-albastru-verzui la roz (în timpul titrării vîrful biuretei se află în soluția de nitrit).

Se poate lucra și altfel : în soluția de azotit se adaugă un exces dintr-o soluție titrată de sare cerică (sulfat sau azotat), care se va retitra apoi :

— cu o soluție de sare Mohr în prezența *o*-fenantrolinei feroase (la sfîrșitul titrării culoarea trece de la slab-albastru-verzui la roz), sau în prezență de erioglaucină (culoarea trece la sfîrșitul titrării de la roz la verzui) ;

— se adaugă o soluție de KJ, iar iodul care apare se titrează cu tiosulfat în prezența amidonului ca indicator.

Cantitatea de azotit din proba analizată va fi :

$$g\ NO_2^- = \frac{n \cdot T \cdot 44}{140{,}13},$$

în care :

n este numărul de mililitri soluție cerică ;
T — titrul acesteia, exprimat în Ce^{4+}.

3. Dozarea arsenului. Dozarea arsenului trivalent se efectuează după cum s-a arătat la stabilirea titrului soluției cerice cu ajutorul trioxidului de arsen. Se poate lucra adăugîndu-se soluției clorhidrice a arsenitului un exces din soluția cerică, care se retitrează cu o soluție de sare Mohr, sau iodometric cu tiosulfat.

Cantitatea de arsen din proba analizată va fi :

$$g\ As = \frac{n \cdot T \cdot 74{,}91}{140{,}13},$$

în care n și T au semnificațiile arătate la dozarea azotitului și a fierului.

4. Dozarea acidului oxalic. Dozarea acidului oxalic se efectuează după cum s-a descris la stabilirea titrului soluției cerice cu oxalat de sodiu sau cu acid oxalic. Se poate lucra adăugîndu-se soluției de acid oxalic un exces din soluția cerică și care apoi se retitrează după una din metodele cunoscute.

Cantitatea de acid oxalic din proba luată în lucru va fi :

$$g\ H_2C_2O_4 = \frac{n \cdot T \cdot 63{,}034}{140{,}13}.$$

5. Dozarea calciului. Din soluțiile de calciu se precipită în modul cunoscut (vezi dozajul permanganometric) calciul, se filtrează prin filtru de porțelan sau de sticlă poroasă și se spală pînă nu mai conține oxalat. Precipitatul de oxalat de calciu se dizolvă în HCl, se spală bine filtrul și

se dozează acidul oxalic corespunzător calciului prezent în proba luată în lucru, prin titrare la 45—50 °C, cu soluția cerică în prezență de JCl catalizator și *o*-fenantrolină feroasă ca indicator (v. stabilirea titrului soluției cerice cu oxalat de sodiu sau acid oxalic).

Cantitatea de calciu din proba analizată va fi:

$$\text{g Ca} = \frac{n \cdot T \cdot 20{,}04}{140{,}13}.$$

6. Dozarea zaharurilor reducătoare (față de Cu^{2+}). Se ia o anumită cantitate din zahărul reducător sau un volum din soluția acestuia și cu ajutorul soluției Fehling se oxidează, iar oxidul cupros rezultat se filtrează printr-un filtru de sticlă, de porțelan poros sau azbest, se spală (v. p. 208 și se tratează cu o soluție titrată de sare cerică $10^{-1}n$. În acest scop, după adaosul soluției cerice se trage foarte slab la trompă, astfel încît lichidul să treacă picătură cu picătură. După dizolvarea completă a precipitatului de oxid cupros: $2Ce(SO_4)_2 + Cu_2O + H_2SO_4 = Ce_2(SO_4)_3 + 2\,CuSO_4 + H_2O$, o dată cu oxidarea cuprului la Cu^{2+} și reducerea ceriului la Ce^{3+}, se spală cu o soluție n de H_2SO_4 și excesul de Ce^{4+} se retitrează cu o soluție de sare Mohr în prezența unui indicator redox (*o*-fenantrolină feroasă, acid difenilamin-sulfonic etc.).

Pentru sistemul $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$, $E_0 = 0{,}17$ V.

Pentru calculul cantității de zahăr reducător este necesar să se calculeze întîi cantitatea de cupru din oxidul cupros rezultat (în miligrame) și apoi, cu ajutorul tabelelor, să se determine zahărul reducător corespunzător.

Cantitatea de cupru corespunzătoare cantității de zahăr reducător din proba analizată va fi:

$$\text{mg Cu} = \frac{1\,000 \cdot n \cdot T \cdot 63{,}57}{140{,}13}.$$

III. Titrarea cu soluții reducătoare

A. Titanometria

Sărurile titanoase sînt reducători puternici și pentru sistemul $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$, $E_0 = 0{,}03$ V (în HCl n). Potențialul redox scade o dată cu scăderea concentrației în ioni de hidrogen.

Se lucrează cu o soluție de clorură titanoasă sau de sulfat titanos. Soluția violetă de clorură titanoasă 15—20% se diluează cu HCl n pînă la un litru și se ia în cantitatea necesară pentru obținerea normalității dorite. Soluția se păstrează în absența aerului sau în atmosferă de hidrogen.

Soluția de sulfat titanos este mult mai stabilă față de oxigen. Astfel, în H_2SO_4 $9n$, sulfatul titanos se poate folosi chiar în absența hidrogenului.

Scanned with OKEN Scanner

Titrul soluției de sare titanoasă se stabilește cu ajutorul unei soluții titrate de sare ferică : sulfat sau clorură. În acest scop, se ia un anumit volum din soluția clorhidrică de sare ferică și în prezența a 2 ml soluție KSCN 10 % se titrează cu soluția de sare titanoasă pînă la decolorare. Are loc următoarea reacție :

$$Fe^{3+} + Ti^{3+} = Fe^{2+} + Ti^{4+}$$

Titrul soluției titanoase va fi :

$$T = \frac{n \cdot T_1 \cdot 47{,}90}{n_1 \cdot 55{,}85},$$

în care :

n reprezintă mililitri soluție ferică ;
T_1 — titrul soluției ferice ;
n_1 — soluție titanoasă folosită, în mililitri ;

Titrul soluției ferice se stabilește fie volumetric, cu permanganat după prealabila reducere la Fe^{2+}, fie gravimetric, prin precipitare cu hidroxid de amoniu, în prezența clorurii de amoniu și calcinarea pînă la Fe_2O_3 a precipitatului de $Fe(OH)_3$, după spălarea sa cu o soluție de NH_4NO_3 2 % pînă nu mai conține Cl^- (soluția de NH_4NO_3 se aduce cu amoniac la $pH \approx 7$).

Dozări cu soluția titanoasă

1. Dozarea fierului. Pentru dozarea fierului se procedează după cum s-a descris la stabilirea titrului soluției titanoase cu soluția ferică.

2. Dozarea nitroderivaților. În soluție mai puțin acidă, nitroderivații sînt reduși de către clorura titanoasă pînă la amină după următoarea reacție :

$$R - NO_2 + 6\ TiCl_3 + 6\ HCl = R - NH_2 + 6\ TiCl_4 + 2\ H_2O.$$

Se procedează în modul următor : în substanța de analizat dizolvată se adaugă 30 ml dintr-o soluție 20 % de citrat terțiar de sodiu și puțin bicarbonat de sodiu. Se trece un curent de CO_2 prin soluție în scopul îndepărtării oxigenului, după care se adaugă cu încetul un exces dintr-o soluție titrată de clorură titanoasă pînă la culoarea violetă ; se acidulează cu 20 ml HCl conc. și după 2 min se titrează excesul de clorură titanoasă cu soluția ferică în prezență de KSCN pînă la slab-roz. În tot acest timp se trece CO_2 prin soluție.

Cantitatea de nitroderivat se calculează după cantitatea de $TiCl_3$ întrebuințată și luînd în considerare reacția redox care a avut loc cu derivatul analizat.

B. Soluția de acid oxalic (oxalat de sodiu)

Acidul oxalic este un reducător, după reacția :

$$H_2C_2O_4 - 2e^- = 2\ CO_2 + 2\ H^+$$

$E_0 = -0{,}50$ V (calculat).

Se folosește pentru titrarea oxidanților : permanganat, bioxid de mangan, sare cerică etc. Metodele de dozare ale acestor oxidanți cu ajutorul soluției de acid oxalic s-au descris în capitolele respective fie la stabilirea titrului unora dintre aceste soluții, fie la dozarea lor.

Pentru prepararea unei soluții, se pleacă de la acid oxalic, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, substanță etalon, sau de la oxalat de sodiu $Na_2C_2O_4$, substanță etalon, care după cîntărire se dizolvă în apă într-un balon cotat și apoi se aduce la semn cu apă.

Pentru a se conserva mai bine, soluția se acidulează cu H_2SO_4 $4n$. Titrul soluției de acid oxalic se verifică din cînd în cînd.

C. Soluția de arsenit de sodiu

Soluția de arsenit este un reducător pentru unii oxidanți ca iodul, permanganatul, bromatul, sărurile cerice etc. și se folosește în anumite împrejurări pentru dozarea acestora.

Soluția de arsenit se prepară plecînd de la trioxidul de arsen substanță etalon, din care se cîntărește o anumită cantitate și se dizolvă pe baie de apă în $NaHCO_3$ și anume pentru 1 g As_2O_3 se folosesc 2 g bicarbonat (în soluție). Se transvazează apoi cantitativ într-un balon cotat și se aduce cu apă la semn.

Se folosește mai ales pentru dozarea permanganatului care rezultă din oxidarea manganului din minereuri, fonte, oțeluri și alte aliaje. Oxidarea manganului se face de obicei cu bismutat de sodiu în soluție azotică la fierbere, sau cu persulfat de amoniu în soluție neutră, de asemenea la fierbere și în prezența azotatului de argint drept catalizator. Se îndepărtează bismutatul prin filtrare, iar în cazul oxidării cu persulfat se precipită Ag^+ cu NaCl, după care în soluția acidă se titrează permanganatul cu soluția de arsenit pînă la decolorare.

$$HMnO_4 + 5NaH_2AsO_3 + 4HNO_3 = 2Mn(NO_3)_2 + 5NaH_2AsO_3 + 3H_2O$$

S-a constatat însă că stoechiometria reacției nu este aceea dată de reacția de mai sus. De fapt, la sfîrșitul titrării culoarea trece nu de la violet la incolor, ci de la violet la galben-verde. Se admite că o parte a ionului MnO_4^- se reduce numai pînă la Mn^{3+} și Mn^{4+} și mai mult chiar, stoechiometria reacției depinde de condițiile de lucru (concentrație, temperatură, compoziția soluției). Din aceste motive titrul soluției de arsenit care se

folosește la determinarea manganului din aliaje (după prealabila trecere la MnO_4^-), se stabilește cu ajutorul unor probe din aceleași aliaje (fonte, oțeluri etc.), a căror conținut în mangan este cunoscut. Cu alte cuvinte, titrul soluției de arsenit se stabilește cu permanganat în aceleași condiții în care apoi soluția de arsenit se va folosi pentru titrarea permanganatului, respectiv a manganului, din aliaj.

Titrul soluției de arsenit se poate stabili cu ajutorul permanganatului, al iodului, al sulfatului ceric și al bromatului, după metoda de stabilire a titrului acestor soluții cu ajutorul trioxidului de arsen.

D. Soluția de sulfat feros

Pentru prepararea unei soluții de sulfat feros se pleacă de la sare Mohr substanță titrimetrică ($FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$). Se cîntărește cantitatea necesară pentru obținerea unei soluții de normalitatea dorită și se aduce într-un balon cotat, în care s-a introdus în prealabil soluție n de H_2SO_4. Se aduce la semn de asemenea cu o soluție n de H_2SO_4. Titrul soluției se verifică din timp în timp cu ajutorul unei soluții de permanganat sau de bicromat.

E. Soluția de tiosulfat de sodiu

Tiosulfatul este un reducător, după reacția:

$$2S_2O_3^{2-} - 2e^- = S_4O_6^{2-}$$

$E_0 = 0{,}22$ V (între $pH = 2 - 9$). Se folosește mai ales pentru dozarea iodului în dozările iodometrice.

Pentru prepararea unei soluții de tiosulfat se întrebuințează tiosulfatul de sodiu $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, din care se cîntărește cantitatea dorită și se dizolvă în apă. În vederea conservării se adaugă apoi 0,2 g Na_2CO_3 sau 10 mg HgJ_2, ori 100 mg $Hg(CN)_2$, sau 0,5 g KF, pentru 1 l soluție. Adaosul de 1% alcool amilic menține neschimbat titrul tiosulfatului de sodiu timp foarte îndelungat (luni de zile).

Titrul nu se stabilește imediat, deoarece în apă, sub acțiunea acidului carbonic, tiosulfatul poate trece în sulfit după reacția:

$$Na_2S_2O_3 + H_2CO_3 = NaHSO_3 + NaHCO_3 + S$$

care pentru o moleculă consumă doi echivalenți de iod ($NaHSO_3 + J_2 + H_2O = NaHSO_4 + 2HJ$). După trecerea a 2–3 zile, se stabilește titrul tiosulfatului după una dintre următoarele metode.

Cu ajutorul iodului. Pentru stabilirea titrului soluției de tiosulfat se poate folosi soluția de iod preparată din iod pur, așa după cum s-a arătat (p. 289).

Scanned with OKEN Scanner

Se mai poate pleca şi de la o anumită cantitate de iod purificat prin 2—3 sublimări. În acest scop, într-un tubuşor de cîntărire cu un dop şlefuit se aduce 2—2,5 ml soluţie 20% KJ, se cîntăreşte la balanţa analitică şi cu o spatulă de porţelan se aduc 0,25—0,40 g iod şi se astupă cu dopul. Are loc reacţia de dizolvare endotermă :

$$J_2 + KJ = K[J_3],$$

din care cauză tubuşorul se răceşte şi se pot condensa vapori de apă. După o aşteptare de 3—5 min, se cîntăreşte din nou şi se aduce tubuşorul într-un flacon, se adaugă apă şi în prezenţa amidonului se titrează cu soluţia de tiosulfat al cărei titru trebuie stabilit.

Titrul soluţiei de tiosulfat se exprimă în iod.

Cu ajutorul substanţelor etalon oxidante. Titrul soluţiei de tiosulfat se mai determină şi cu ajutorul diferitelor substanţe etalon oxidante, ca : $K_2Cr_2O_7$, KJO_3, $KJO_3 \cdot HJO_3$, $KBrO_3$.

Se cîntăreşte o anumită cantitate din substanţă, se aduce într-un flacon, se dizolvă în apă şi se adaugă apoi 1—2 g KJ, liberă de iodat (v. p. 275). Cantitatea de iodură trebuie să fie de 2—3 ori mai mare decît aceea necesară, luînd în considerare cantitatea oxidantului cîntărit, precum şi reacţia care are loc. Se acidulează şi iodul rezultat se titrează cu tiosulfat în prezenţa amidonului.

Cu ajutorul soluţiilor titrate ale oxidanţilor. Din soluţia oxidantului (permanganat, sulfat ceric, bicromat, iodat, bromat), se ia un anumit volum, căruia, după prealabila acidulare cu H_2SO_4, i se adaugă o soluţie de KJ în exces (soluţia nu trebuie să miroase a iod). Iodul rezultat se titrează cu soluţia de tiosulfat.

Pentru a împiedica acţiunea acidului carbonic asupra tiosulfatului, se alcalinizează soluţia, neutralizînd deci acidul carbonic existent şi acela care va pătrunde în sticlă în timpul lucrului.

Chiar şi în aceste condiţii, titrul tiosulfatului nu se păstrează ; de aceea este necesară verificarea din timp în timp (1—2 luni).

Urmele de cupru catalizează reacţia de oxidare directă a tiosulfatului după reacţia :

$$4S_2O_3^{2-} + 4H^+ + O_2 = 2S_4O_6^{2-} + 2H_2O.$$

De asemenea, unele tiobacterii oxidează tiosulfatul, consumînd sulful din molecula sa, mai ales în soluţie slab alcalină ($pH = 8 - 9$).

F. Soluţia de metiloranj (heliantometria)

Pentru prepararea unei soluţii de metiloranj se pleacă de la substanţa indicator obişnuită, prin dizolvare în apă.

Dozarea hipocloritului (C. Liteanu, V. Medean, M. Cosma). În mediu de H_2SO_4, hipocloritul este redus la Cl^- o dată cu trecerea culorii de la roşu la galben-pal.

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru. Soluția de metiloranj acidulată cu H_2SO_4 pînă la concentrația de 10^{-1} *n* se încălzește la 70—80 °C și se titrează cu soluția de hipoclorit de analizat. Punctul de echivalență se recunoaște prin trecerea culorii de la roșu la galben-pal. Titrul soluției de metiloranj exprimat în clor (Cl_2) se stabilește cu o soluție de hipoclorit al cărei titru a fost în prealabil stabilit pe cale iodometrică. Soluției de hipoclorit i se adaugă un exces dintr-o soluție de KJ, se acidulează cu acid acetic pînă la $pH \approx 3$. Are loc următoarea reacție: $ClO^- + 2J^- + 2CH_3COOH = J_2 + Cl^- + H_2O + 2CH_3COO^-$. Iodul rezultat se titrează cu tiosulfat. Soluția este stabilă pînă la 2 luni.

Reducerea hipocloritului are loc integral pînă la Cl^-. După reducerea cu metiloranj, cantitatea de Cl^- determinată argentometric este identică cu aceea obținută și determinată tot argentometric, după reducerea cu H_2O_2, după reacția:

$$ClO^- + H_2O_2 = Cl^- + H_2O + O_2.$$

Problema dozării heliantometrice a hipocloriților se pune atunci cînd în aceeași soluție este necesară și dozarea Cl^- și a ClO^-. În acest scop, pe o probă se dozează hipocloritul cu metiloranj, iar în continuare se dozează Cl^- total. Prin diferență se calculează cantitatea de Cl^- inițial existentă.

Dacă este necesară și dozarea ClO_3^-, atunci în mediu neutru sau alcalin, cu $FeSO_4$ se reduce la Cl^- atît ClO^- cît și ClO_3^-. (După adaosul de $FeSO_4$ într-un exces de patru ori față de cel teoretic, se încălzește timp de 2—3 min la 80—90 °C), apoi se dizolvă precipitatul de $Fe(OH)_3$ și $Fe(OH)_2$ în HNO_3. Se îndepărtează gazele nitroase și după răcire se dozează Cl^- total. ClO_3^- se calculează prin scăderea sumei Cl^- din $ClO^- + Cl^-$ inițială, din Cl^- total.

Scanned with OKEN Scanner

IV. Volumetria prin reacţii cu formare de precipitate

Reacţiile cu formare de precipitate sînt numeroase şi sînt folosite pe scară largă în titrimetrie. Totuşi, numărul metodelor titrimetrice de dozări bazate pe reacţiile cu formare de precipitate nu este proporţional cu numărul mare al acestor reacţii, datorită greutăţilor ivite în determinarea sfîrşitului titrării cu ajutorul diferiţilor indicatori. Progresele mari ale chimiei analitice permit utilizarea unui număr din ce în ce mai mare de indicatori în titrimetria prin formare de precipitate şi deci numărul acestor metode este în creştere.

Pentru a cunoaşte bine factorii care au un rol în titrimetria prin formarea de precipitate, se vor calcula cîteva curbe de titrare, de altfel aşa cum s-a făcut şi pentru titrimetria prin neutralizare şi prin oxido-reducere.

A. Curba de titrare prin precipitare

Metoda de calcul a curbei de titrare prin precipitare se va expune plecînd întîi de la precipitarea azotatului de argint cu clorură, bromură şi iodură şi apoi invers, de la titrarea clorurilor, bromurilor şi iodurilor cu $AgNO_3$. Se admite că soluţia cu care se titrează are aceeaşi concentraţie cu soluţia care se titrează.

1. Precipitarea azotatului de argint cu clorură. Pînă la punctul de echivalenţă $[Ag^+]$, respectiv pAg se va calcula în funcţie de stadiul titrării. De exemplu, pentru o soluţie de $AgNO_3$ de concentraţie $1\,m$, la $0\%X^-$ adăugat, $[Ag^+] = 1$ şi $pAg = 0$. Pentru $50\%\,X^-$ adăugat, rămîn 0,5 mol Ag^+ în 1 500 ml, deci $[Ag^+] = 3{,}33 \cdot 10^{-1}$, $pAg = 0{,}48$.

Foarte aproape de punctul de echivalenţă (dacă AgX este mai solubil), sau în cazul soluţiilor iniţial mai concentrate, şi chiar pentru soluţiile iniţial mai diluate, ceva mai departe de punctul de echivalenţă $[Ag^+]_{net\,titrat} = b$, ajunge însă la acelaşi ordin de mărime cu $[Ag^+]_{AgX} = x$. Deci $S_{AgX} = (x + b)x$, respectiv :

$$[Ag^+]_{AgX} = x = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + S_{AgX}}.$$

Astfel, de exemplu, în cazul titrării unei soluții $10^{-1}m$, la 99,9% Cl^- adăugat,

$$[Ag^+]_{netitrat} = 5 \cdot 10^{-5} = b, \quad [Ag^+]_{AgCl} = x = 3{,}2 \cdot 10^{-6},$$

$$[Ag^+]_{total} = 5 \cdot 10^{-5} + 3{,}2 \cdot 10^{-6} = 5{,}32 \cdot 10^{-5}, \quad pAg = 4{,}27.$$

La punctul de echivalență, $[Ag^+] = \sqrt{S_{AgX}}$. Astfel, pentru titrarea Ag^+ cu Cl^-, $[Ag^+]_{100\%} = \sqrt{1{,}7 \cdot 10^{-10}} = 1{,}30 \cdot 10^{-5}$ și $pAg = 4{,}88$.

Pentru soluțiile inițial mai concentrate, foarte aproape după punctul de echivalență, $[Ag^+]_{AgX} = y$ și este de același ordin de mărime cu

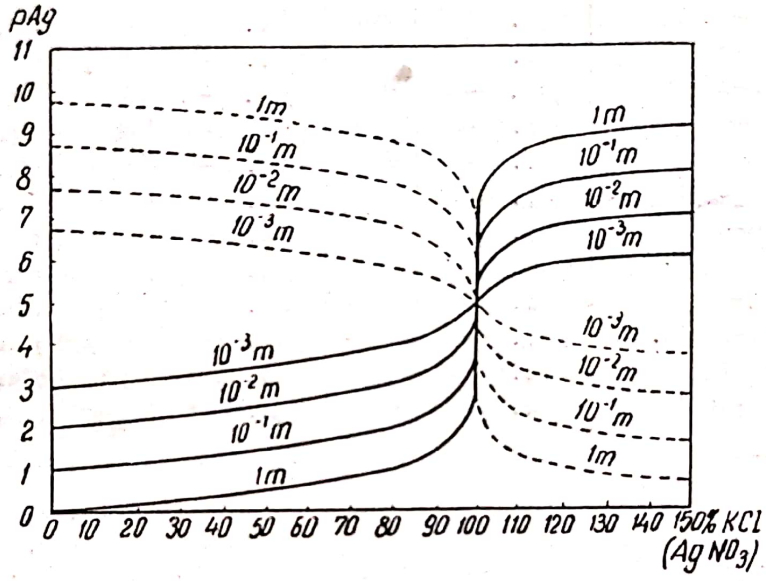


Fig. 44. Curba de titrare a Ag^+ cu Cl^- (linia continuă); curba de titrare a Cl^- cu Ag (linia punctată).

$[X^-]_{exces} = a$, dacă AgX este mai solubil, sau chiar mai departe, dar pentru soluțiile inițial mai diluate, această relație se respectă chiar mai departe, după punctul de echivalență.

Deci, $S_{AgX} = (y + a)y$, respectiv:

$$y = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + S_{AgX}} \text{ și } pAg = -\lg y.$$

Astfel, de exemplu, în cazul titrării cu o soluție $10^{-1}\,m$ de Cl^-, pentru 0,1% exces de reactiv, $[Cl^-]_{exces} = 5 \cdot 10^{-5} = a$, $[Ag^+]_{AgCl} = y = 3{,}2 \cdot 10^{-6}$ și $pAg = 5{,}49$.

Pentru titrarea soluțiilor $1m$, $10^{-1}m$, $10^{-2}\,m$ și $10^{-3}m$ de $AgNO_3$ cu soluție de KCl de aceleași concentrații, valorile $[Ag^+]$ și pAg pentru diferite momente ale titrării se găsesc cuprinse în tabela 72. Curbele de titrare corespunzătoare sînt acelea din figura 44. Tabela 73 conține ΔpAg pentru

eroarea ± 1%. (diferența între *p*Ag 101 % și între *p*Ag 99 %)și pentru eroarea ± 0,1% (diferența între *p*Ag 100,1 % și între *p*Ag 99,9%).

Tabela 72

Valorile $[Ag^+]$ și *p*Ag pentru diferite momente ale titrării $AgNO_3$ cu soluție de KCl

Cl^- adăugat în %	Concentrația soluției de $AgNO_3$							
	1 *m*		10^{-1} *m*		10^{-2} *m*		10^{-3} *m*	
	$[Ag^+]$	*p*Ag	$[Ag^+]$	*p*Ag	$[Ag^+]$	*p*Ag	$[Ag^+]$	*p*Ag
0	1	0,00	10^{-1}	1,00	10^{-2}	2,00	10^{-3}	3,00
10	$8{,}18\cdot10^{-1}$	0,09	$8{,}18\cdot10^{-2}$	1,09	$8{,}18\cdot10^{-3}$	2,09	$8{,}18\cdot10^{-4}$	3,09
20	$6{,}67\cdot10^{-1}$	0,18	$6{,}67\cdot10^{-2}$	1,18	$6{,}67\cdot10^{-3}$	2,18	$6{,}67\cdot10^{-4}$	3,18
50	$3{,}33\cdot10^{-1}$	0,48	$3{,}33\cdot10^{-2}$	1,48	$3{,}33\cdot10^{-3}$	2,48	$3{,}33\cdot10^{-4}$	3,48
80	$1{,}11\cdot10^{-1}$	0,95	$1{,}11\cdot10^{-2}$	1,95	$1{,}11\cdot10^{-3}$	2,95	$1{,}11\cdot10^{-4}$	3,95
90	$5{,}26\cdot10^{-2}$	1,28	$5{,}26\cdot10^{-3}$	2,28	$5{,}26\cdot10^{-4}$	3,28	$5{,}57\cdot10^{-5}$	4,25
99	$5{,}02\cdot10^{-3}$	2,30	$5{,}02\cdot10^{-4}$	3,30	$5{,}34\cdot10^{-5}$	4,27	$1{,}58\cdot10^{-5}$	4,80
99,9	$5{,}00\cdot10^{-4}$	3,30	$5{,}32\cdot10^{-5}$	4,27	$1{,}58\cdot10^{-5}$	4,80	$1{,}33\cdot10^{-5}$	4,87
100	$1{,}30\cdot10^{-5}$	4,88	$1{,}30\cdot10^{-5}$	4,88	$1{,}30\cdot10^{-5}$	4,88	$1{,}30\cdot10^{-5}$	4,88
100,1	$3{,}40\cdot10^{-7}$	6,47	$3{,}20\cdot10^{-6}$	5,49	$1{,}08\cdot10^{-5}$	4,97	$1{,}28\cdot10^{-5}$	4,89
101	$3{,}41\cdot10^{-8}$	7,47	$3{,}41\cdot10^{-7}$	6,47	$4{,}21\cdot10^{-6}$	5,38	$1{,}08\cdot10^{-5}$	4,97
110	$3{,}55\cdot10^{-9}$	8,45	$3{,}55\cdot10^{-8}$	7,47	$5{,}39\cdot10^{-7}$	6,44	$3{,}34\cdot10^{-6}$	5,48
150	$8{,}50\cdot10^{-10}$	9,07	$8{,}50\cdot10^{-9}$	8,07	$8{,}50\cdot10^{-8}$	7,07	$8{,}50\cdot10^{-7}$	6,07

Tabela 73

Variația *p*Ag (ΔpAg) pentru eroarea ±1% și ±0,1% la titrarea soluției de $AgNO_3$ cu clorură în diferite concentrații

Concentrația $AgNO_3$ *m*	ΔpAg		Concentrația $AgNO_3$ *m*	ΔpAg	
	$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$		$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$
1	5,17	3,17	10^{-2}	1,11	0,17
10^{-1}	3,17	1,22	10^{-3}	0,17	0,02

2. Titrarea soluției de azotat de argint cu bromură. Pentru calculul curbei de titrare a $AgNO_3$ cu bromură, se va proceda la fel ca și la titrarea cu clorură. Modul de calcul al curbei pînă la punctul de echivalență la punctul de echivalență și după punctul de echivalență va fi identic.

Pentru AgBr, $S = 3{,}3 \cdot 10^{-13}$.

În tabela 74 sînt date valorile pentru $[Ag^+]$ și *p*Ag pentru diferite momente ale titrării soluției de $AgNO_3$ de diferite concentrații (1 *m*, 10^{-1}*m*, 10^{-2}*m* și 10^{-3} *m*), cu soluții de KBr de aceleași concentrații. Curbele de titrare corespunzătoare sînt reprezentate în figura 45.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 74

Valorile (Ag^+) și *p*Ag pentru diferite momente ale titrării $AgNO_3$ cu o soluție de KBr

Br⁻ adăugat în %	Concentrația soluției de $AgNO_3$							
	1 *m*		10^{-1} *m*		10^{-2} *m*		10^{-3} *m*	
	$[Ag^+]$	*p*Ag	$[Ag^+]$	*p*Ag	$[Ag^+]$	*p*Ag	$[Ag^+]$	*p*Ag
0	1	0,00	10^{-1}	1,00	10^{-2}	2,00	10^{-3}	3,00
10	$8,18 \cdot 10^{-1}$	0,09	$8,18 \cdot 10^{-2}$	1,09	$8,18 \cdot 10^{-3}$	2,09	$8,18 \cdot 10^{-4}$	3,09
20	$6,67 \cdot 10^{-1}$	0,18	$6,67 \cdot 10^{-2}$	1,18	$6,67 \cdot 10^{-3}$	2,18	$6,67 \cdot 10^{-4}$	3,18
50	$3,33 \cdot 10^{-1}$	0,48	$3,33 \cdot 10^{-2}$	1,48	$3,33 \cdot 10^{-3}$	2,48	$3,33 \cdot 10^{-4}$	3,48
80	$1,11 \cdot 10^{-1}$	0,95	$1,11 \cdot 10^{-2}$	1,95	$1,11 \cdot 10^{-3}$	2,95	$1,11 \cdot 10^{-4}$	3,95
90	$5,26 \cdot 10^{-2}$	1,28	$5,26 \cdot 10^{-3}$	2,28	$5,26 \cdot 10^{-4}$	3,28	$5,26 \cdot 10^{-5}$	4,28
99	$5,02 \cdot 10^{-3}$	2,30	$5,02 \cdot 10^{-4}$	3,30	$5,02 \cdot 10^{-5}$	4,30	$5,09 \cdot 10^{-6}$	5,29
99,9	$5,00 \cdot 10^{-4}$	3,30	$5,00 \cdot 10^{-5}$	4,30	$5,07 \cdot 10^{-6}$	5,29	$8,77 \cdot 10^{-7}$	6,06
100	$5,74 \cdot 10^{-7}$	6,24	$5,74 \cdot 10^{-7}$	6,24	$5,74 \cdot 10^{-7}$	6,24	$5,74 \cdot 10^{-7}$	6,24
100,1	$8,25 \cdot 10^{-10}$	9,08	$8,25 \cdot 10^{-9}$	8,08	$6,51 \cdot 10^{-8}$	7,19	$3,77 \cdot 10^{-7}$	6,42
101	$6,63 \cdot 10^{-11}$	10,18	$6,63 \cdot 10^{-10}$	9,18	$6,63 \cdot 10^{-9}$	8,18	$6,50 \cdot 10^{-8}$	7,19
110	$6,93 \cdot 10^{-12}$	11,16	$6,93 \cdot 10^{-11}$	10,16	$6,93 \cdot 10^{-10}$	9,16	$6,93 \cdot 10^{-9}$	8,16
150	$1,65 \cdot 10^{-14}$	11,78	$1,65 \cdot 10^{-11}$	10,78	$1,65 \cdot 10^{-10}$	9,78	$1,65 \cdot 10^{-9}$	8,78

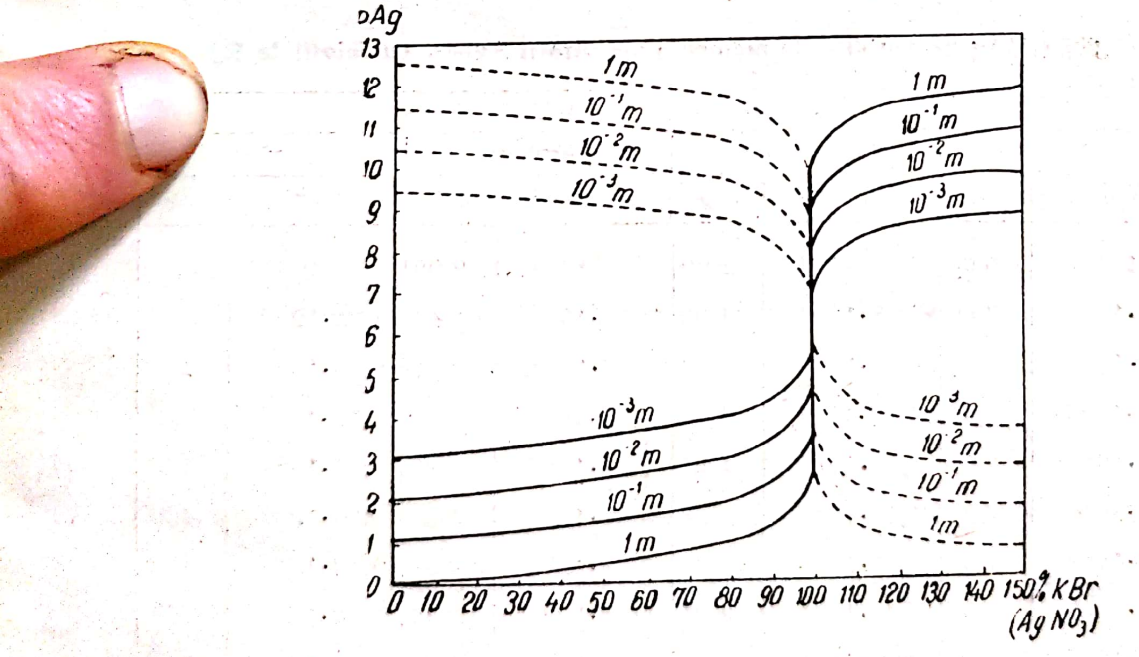


Fig. 45. Curba de titrare a Ag^+ cu Br^- (linia continuă); curba titrare a Br^- cu Ag^+ (linia punctată).

În tabela 75 se arată variația *p*Ag (ΔpAg) pentru eroarea de ± 1 % și ± 0,1 % la titrarea soluției de $AgNO_3$ cu bromură în diferite concentrații.

Tabela 75

Variația pAg (ΔpAg) pentru eroarea $\pm 1\%$ și $\pm 0{,}1\%$ la titrarea $AgNO_3$ cu KBr

Concentrația $AgNO_3$ m	ΔpAg		Concentrația $AgNO_3$ m	ΔpAg	
	$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$		$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1$
1	7,88	5,88	10^{-2}	3,88	1,90
10^{-1}	5,78	3,78	10^{-3}	1,90	0,36

3. Titrarea soluției de azotat de argint cu iodură. Pentru calculul curbei de titrare a $AgNO_3$ cu iodură se va proceda identic ca și pentru titrarea cu clorură și bromură.

Pentru AgJ, $S = 8{,}5 \cdot 10^{-17}$.

Tabela 76 conține valorile $[Ag^+]$ și pAg pentru diferite momente ale titrării soluției de $AgNO_3$ de diferite concentrații ($1m$, $10^{-1}m$, $10^{-2}m$ și $10^{-3}m$) cu soluții de KJ de aceleași concentrații.

Tabela 76

Valorile (Ag^+) și pAg pentru diferite momente ale titrării $AgNO_3$ cu soluții de KJ

J^- adăugat în %	Concentrația soluției de $AgNO_3$							
	$1\ m$		$10^{-1}\ m$		$10^{-2}\ m$		$10^{-3}\ m$	
	$[Ag^+]$	pAg	$[Ag^+]$	pAg	$[Ag^+]$	pAg	$[Ag^+]$	pAg
0	1	0,00	10^{-1}	1,00	10^{-2}	2,00	10^{-3}	3,00
10	$8{,}18 \cdot 10^{-1}$	0,09	$8{,}18 \cdot 10^{-2}$	1,09	$8{,}18 \cdot 10^{-3}$	2,09	$8{,}18 \cdot 10^{-4}$	3,09
20	$6{,}67 \cdot 10^{-1}$	0,18	$6{,}67 \cdot 10^{-2}$	1,18	$6{,}67 \cdot 10^{-3}$	2,18	$6{,}67 \cdot 10^{-4}$	3,18
50	$3{,}33 \cdot 10^{-1}$	0,48	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$	1,48	$3{,}33 \cdot 10^{-3}$	2,48	$3{,}33 \cdot 10^{-4}$	3,48
80	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	0,95	$1{,}11 \cdot 10^{-2}$	1,95	$1{,}11 \cdot 10^{-3}$	2,95	$1{,}11 \cdot 10^{-4}$	3,95
90	$5{,}26 \cdot 10^{-2}$	1,28	$5{,}26 \cdot 10^{-3}$	2,28	$5{,}26 \cdot 10^{-4}$	3,28	$5{,}26 \cdot 10^{-5}$	4,28
99	$5{,}02 \cdot 10^{-3}$	2,30	$5{,}02 \cdot 10^{-4}$	3,30	$5{,}02 \cdot 10^{-5}$	4,30	$5{,}02 \cdot 10^{-6}$	5,30
99,9	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	3,30	$5{,}00 \cdot 10^{-5}$	4,30	$5{,}00 \cdot 10^{-6}$	5,30	$5{,}00 \cdot 10^{-7}$	6,30
100	$9{,}22 \cdot 10^{-9}$	8,04	$9{,}22 \cdot 10^{-9}$	8,04	$9{,}22 \cdot 10^{-9}$	8,04	$9{,}22 \cdot 10^{-9}$	8,04
100,1	$1{,}70 \cdot 10^{-13}$	12,77	$1{,}70 \cdot 10^{-12}$	11,77	$1{,}70 \cdot 10^{-11}$	10,77	$1{,}70 \cdot 10^{-10}$	9,77
101	$1{,}71 \cdot 10^{-14}$	13,77	$1{,}71 \cdot 10^{-13}$	12,77	$1{,}71 \cdot 10^{-12}$	11,77	$1{,}71 \cdot 10^{-11}$	10,77
110	$1{,}79 \cdot 10^{-15}$	14,75	$1{,}79 \cdot 10^{-14}$	13,75	$1{,}79 \cdot 10^{-13}$	12,75	$1{,}79 \cdot 10^{-12}$	11,75
150	$4{,}25 \cdot 10^{-16}$	15,37	$4{,}25 \cdot 10^{-15}$	14,37	$4{,}25 \cdot 10^{-14}$	13,37	$4{,}25 \cdot 10^{-13}$	12,37

Scanned with OKEN Scanner

Curbele de titrare corespunzătoare sînt reprezentate în figura 46. Tabela 77 conține ΔpAg pentru eroarea de ± 1% (diferența între

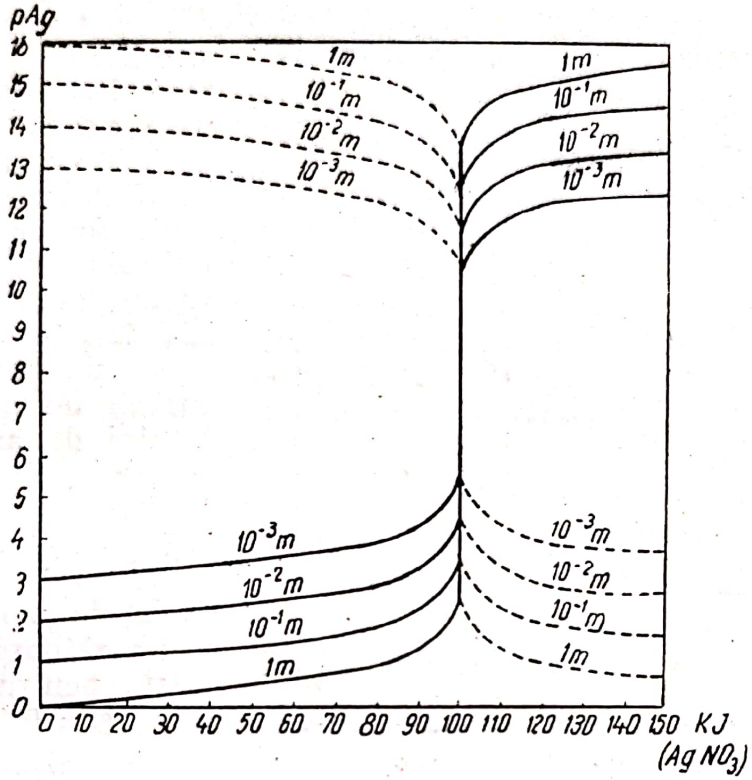


Fig. 46. Curba de titrare a Ag^+ cu J^- (linia continuă); curba de titrare a J^- cu Ag^+ (linia punctată).

pAg 99%, sau pAg 101% și între pAg 100%) și pentru eroarea de ± 0,1% (diferența între pAg 99,9%, sau pAg 100,1% și între pAg 100%).

Tabela 77

Variația pAg (ΔpAg) pentru eroarea ±1% și ±0,1% la titrarea $AgNO_3$ cu KJ

Concentrația $AgNO_3$ m	ΔpAg		Concentrația $AgNO_3$ m	ΔpAg	
	e = ± 1%	e = ± 0,1%		e = ± 1%	e = ± 0,1%
1	11,47	9,47	10^{-2}	7,47	5,47
10^{-1}	9,47	7,47	10^{-3}	5,47	3,47

Din valorile pentru $[Ag^+]$, respectiv pentru pAg, corespunzătoare curbelor de titrare ale $AgNO_3$ cu KCl, KBr și cu KJ, rezultă că pentru o anumită concentrație, variația concentrației ionilor de Ag^+ este cu atît

mai mare, cu cît precipitatul format este mai greu solubil, deoarece echilibrul reacţiei de precipitare este cu atît mai deplasat spre dreapta.

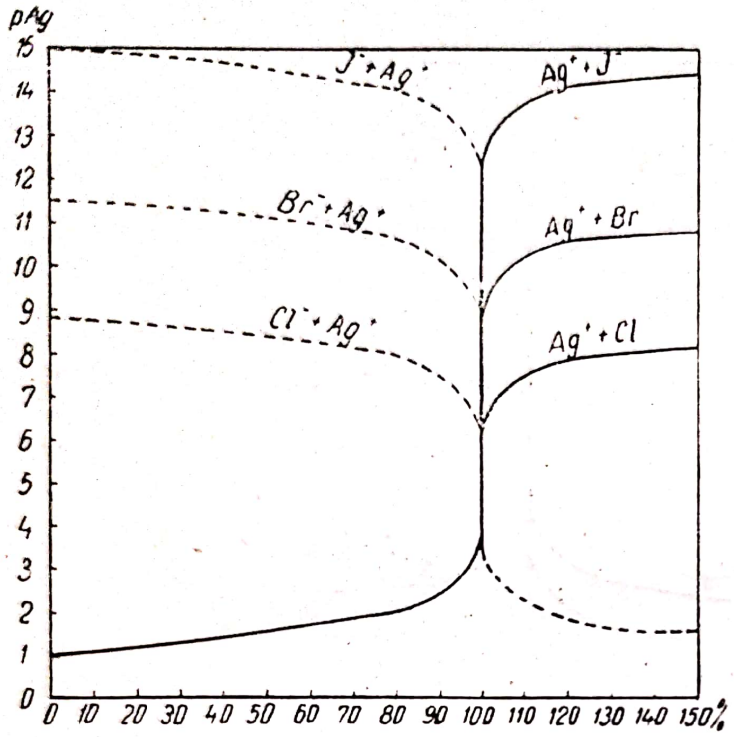


Fig. 47. Curba de titrare a Ag^+ cu Cl^-, Br^-, J^-. respectiv a Cl^-, Br^- şi J^- cu Ag^+.

Este evident deci că, din acest punct de vedere, exactitatea unei titrări prin precipitare este cu atît mai mare, cu cît precipitatul format este mai greu solubil.

Pentru a releva importanţa solubilităţii precipitatului format în reacţia de titrare cu datele din tabelele 72, 74 şi 76, se pot trasa pe aceeaşi figură curbele de titrare ale azotatului de argint în concentraţie, de exemplu, de 10^{-1} *m*, cu KCl, KBr şi KJ (fig. 47).

În tabela 78 se dau variaţiile pentru *p*Ag corespunzătoare acestor titrări, pentru eroarea de ±1% şi ±0,1 %.

4. Titrarea cationilor cu anioni. Fie acum cazul general al titrării unui cation B^{n+} cu un anion X^{m-}, după reacţia :

$$mB^{n+} + nX^{m-} = B_mX_n$$

Tabela 78

Variaţia *p*Ag (ΔpAg) pentru eroarea ±1% şi ±0,1% la titrarea $AgNO_3$ cu soluţie de KCl, KBr, KJ

Soluţia cu care se titrează	ΔpAg	
	$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$
KCl	3,17	1,22
KBr	5,78	3,78
KJ	9,47	7,47

Pînă la punctul de echivalenţă, $[B^{n+}]$ se calculează din cantitatea de B^{n+} rămasă netitrată. Foarte aproape însă de punctul de echivalenţă, este necesar să se considere următoarea relaţie :

$$[B^{n+}]_{total} = [B^{n+}]_{netitrat} + [B^{n+}]_{B_mX_n} = b + x.$$

Pentru a calcula pe x, se pleacă de la expresia produsului de solubilitate :

$$S_{B_mX_n} = [B^{n+}]^m [X^{m-}]^n = (b+x)^m x^n$$

și cum

$$[X^{m-}]_{B_mX_n} = \frac{n}{m} [B^{n+}]_{B_mX_n} = \frac{n}{m} x,$$

rezultă :

$$S_{B_mX_n} = (b + x)^m \left(\frac{n}{m} x\right)^n,$$

ecuație de ordinul $m + n$ și care se rezolvă prin aproximații succesive, adică luînd diferite valori pentru x pînă la satisfacerea egalității. $[B^{n+}]_{total} = b + x$ și $pB = -\lg (b + x)$.

La punctul de echivalență este valabilă relația $[B^{+m}] = mc$, respectiv $[X^{m-}] = nc$, adică :

$$c = \sqrt[m+n]{\frac{S_{B_mX_n}}{m^m n^n}} \text{ și } [B^{n+}] = m \sqrt[m+n]{\frac{S_{B_mX_n}}{m^m n^n}}.$$

Foarte aproape după punctul de echivalență, $[B^{n+}] = [B^{n+}]_{B_mX_n}$. Se poate scrie deci :

$$[B^{n+}]_{B_mX_n} = \frac{m}{n} [X^{m-}]_{B_mX_n} = \frac{m}{n} y$$

și dacă $[X^{m-}]_{exces} = a$, se obține:

$$S_{B_mX_n} = (a + y)^n \left(\frac{m}{n} y\right)^m,$$

ecuație de ordinul $m + n$ și care se rezolvă de asemenea prin aproximații succesive. Rezultă deci că :

$$[B^{n+}] = \frac{m}{n} y \text{ și } pB = -\lg \frac{m}{n} y.$$

Departe după punctul de echivalență, $[B^{n+}]$ se poate calcula din produsul de solubilitate, considerînd :

$$S_{B_mX_n} = [B^{n+}]^m [X^{m-}]^n_{exces},$$

respectiv :

$$[B^{n+}] = \sqrt[m]{\frac{S_{B_mX_n}}{[X^{m-}]^n_{exces}}} = \sqrt{\frac{S_{B_mX_n}}{a^n}}.$$

Cu cît soluția care se titrează este mai concentrată și cu cît solubilitatea precipitatului care se formează este mai scăzută, cu atît ΔpB din jurul punctului de echivalență va fi mai mare, deci și titrarea mai exactă.

Ca și la titrările redox, dacă $m \neq n$, deci în cazul titrărilor nesimetrice,

$$\Delta pB_{(100+e)\ \%} \neq \Delta pB_{(100-e)\ \%}.$$

Cînd :

$$m > n,\ \Delta pB_{(100+e)\ \%} < \Delta pB_{(100-e)\ \%}$$

și cînd :

$$m < n,\ \Delta pB_{(100+e)\ \%} > \Delta pB_{(100-e)\ \%}.$$

Se va considera titrarea $3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-} = Pb_3(PO_4)_2$, și anume o soluție $3 \cdot 10^{-1}$ m de Pb^{2+} cu o soluție $2 \cdot 10^{-1}$ m de PO_4^{3-}.

Pentru 99,9 % PO_4^{3-} adăugat,

$$[Pb^{2+}]_{netitrat} = 1{,}5 \cdot 10^{-4} = b\ ;$$

$$S_{Pb_3(PO_4)_2} = (b + x)^3 \left(\frac{2}{3}x\right)^2,$$

respectiv :

$$1{,}1 \cdot 10^{-33} = (1{,}5 \cdot 10^{-4} + x)^3 \cdot \left(\frac{2}{3}x\right)^2$$

de unde :

$$x = 2{,}71 \cdot 10^{-11}.$$

Deci :

$$[Pb^{2+}]_{total} = 1{,}5 \cdot 10^{-4} + 2{,}71 \cdot 10^{-11} \approx 1{,}5 \cdot 10^{-4} \text{ și } pPb = 3{,}82.$$

La 100 % PO_4^{3-} adăugat,

$$[Pb^{2+}] = 3\sqrt[5]{\frac{S_{Pb_3(PO_4)_2}}{2^2 \cdot 3^3}} = 3\sqrt[5]{\frac{1{,}1 \cdot 10^{-33}}{108}} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ și } pPb = 6{,}52.$$

Pentru 100,1 % PO_4^{3-} adăugat,

$$[PO_4^{3-}] = 10^{-4} = a,$$

iar :

$$1{,}1 \cdot 10^{-33} = (10^{-4} + y)^2 \left(\frac{3}{2}y\right)^3,$$

de unde :

$$y = 3{,}19 \cdot 10^{-9}$$

și

$$[Pb^{2+}]_{total} = \frac{3}{2} \cdot 3{,}19 \cdot 10^{-9} = 4{,}79 \cdot 10^{-9}\ ;\ pPb = 8{,}32.$$

Scanned with OKEN Scanner

Așadar,

$$\Delta pPb^{2+}_{100,1\%} = 1{,}80 \quad \text{și} \quad \Delta pPb_{99,9\%}\, 2{,}70,$$

adică, deoarece :

$$m > n\ (3 > 2),\ \Delta pPb_{(100+e)\%} < \Delta pPb_{(100,-e)\%}.$$

5. Titrarea halogenurilor cu azotat de argint. Pentru calculul curbei de titrare a soluțiilor halogenurilor sau pseudohalogenurilor, adică pentru calculul lui $[Ag^+]$, respectiv pAg pentru diferite momente ale titrării, se va proceda în mod identic ca și pentru titrarea inversă, așa după cum s-a arătat.

Pînă la punctul de echivalență, $[Ag^+]$ se va calcula la fel ca după punctul de echivalență la titrarea Ag^+ cu X^-.

După punctul de echivalență, $[Ag^+]$ se va calcula ca înainte de punctul de echivalență la titrarea Ag^+ cu X^-.

Deoarece în tabelele 72, 74 și 76 sînt date valorile pAg pentru titrarea $AgNO_3$ cu clorură, bromură și iodură pentru concentrațiile 1 m, 10^{-1} m, 10^{-2} m și 10^{-3} m, se vor folosi aceste date pentru calculul valorilor pAg la titrarea clorurilor, bromurilor și iodurilor.

Se observă de la început că valorile $[Ag^+]$ de la titrarea $AgNO_3$ vor fi identice cu valorile $[X^-]$, pentru aceleași stadii ale titrării, la titrarea halogenurilor cu $AgNO_3$. Din expresia produsului de solubilitate al halogenurii de argint, $S_{AgI} = [Ag^+]\,[X^-]$, se va considera valoarea concentrației în Ag^+ : $[Ag^+] = \frac{S}{[X^-]}$, de unde $-\lg [Ag^+] = -\lg S + \lg [X^-]$, sau $pAg = pS - pX$. Cum din tabelele 72, 74 și 76 se cunoaște $[Ag^+]$, respectiv pAg, care în cazul titrării $AgNO_3$ cu halogenuri este egal cu $[X^-]$, respectiv cu pX, se va putea calcula valoarea pAg pentru titrarea halogenurilor cu $AgNO_3$.

Pentru titrarea clorurilor cu $AgNO_3$, $pAg = pS - pCl = 9{,}77 - pCl$ ($pCl = pAg$ de la titrarea $AgNO_3$ cu KCl) ; $S_{AgCl} = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$.

Pentru titrarea bromurilor cu $AgNO_3$, $pAg = pS - pBr = 12{,}48 - pBr$ ($pBr = pAg$ de la titrarea $AgNO_3$ cu KBr) ; $S_{AgBr} = 3{,}3 \cdot 10^{-13}$.

Pentru titrarea iodurilor cu $AgNO_3$, $pAg = pS - pJ = 16{,}07 - pJ$ ($pJ = pAg$ de la titrarea $AgNO_3$ cu KJ) ; $S_{AgJ} = 8{,}5 \cdot 10^{-17}$.

Curbele de titrare corespunzătoare vor fi identice cu acelea de la titrarea $AgNO_3$ cu KCl, KBr respectiv KJ, cu singura deosebire că vor fi simetrice cu acestea față de $pAg = \frac{pS}{2}$, deci față de abscise pentru care valoarea ordonatei este 4,88 în cazul AgCl, 6,24 în cazul AgBr și 8,04 în cazul AgJ.

Curbele punctate corespund titrării clorurilor (v. fig. 44) bromurilor (v. fig. 45) și iodurilor (v. fig. 46) cu $AgNO_3$.

Valorile ΔpAg pentru $e = \pm 1\,\%$ şi $e = \pm 0{,}1\,\%$ sînt identice cu acelea de la titrarea $AgNO_3$ cu clorură, bromură sau iodură.

6. Titrarea anionilor cu cationi. Fie acum cazul general al titrării unui anion X^{m-} cu un cation B^{n+} după reacţia :

$$nX^{m-} + mB^{n+} = B_mX_n\,.$$

Mult înainte de punctul de echivalenţă, $[B^{n+}]$ se calculează din produsul de solubilitate,

$$S_{B_mX_n} = [B^{n+}]^m\,[X^{m-}]^n_{netitrat}\,,$$

respectiv :

$$[B^{n+}] = \sqrt[m]{\frac{S_{B_mX_n}}{[X^{m-}]^n_{netitrat}}} = \sqrt[m]{\frac{S_{B_mX_n}}{a^n}}\,.$$

Foarte aproape însă de punctul de echivalenţă, trebuie să se considere relaţia :

$$[B^{n+}] =]B^{n+}]_{B_mX_n} = \frac{m}{n}\,[X^{m-}]_{B_mX_n}\,, = \frac{m}{n}\,y$$

respectiv :

$$S_{B_mX_n} = (a+y)\cdot\left(\frac{m}{n}\,y\right)^m,$$

respectiv :

$$[B^{n+}] = \frac{m}{n}\,y \quad \text{şi} \quad pB = -\lg\frac{m}{n}\,y\,.$$

La punctul de echivalenţă $[B^{n+}] = mc = m\sqrt[m+n]{\frac{S_{B_mX_n}}{m^m n^n}}$.

Imediat după punctul de echivalenţă, trebuie să se considere relaţia :

$$[B^{n+}]_{total} = [B^{n+}] + [B^{n+}]_{B_mX_n} = b + x,$$

şi deoarece $[X^{m-}]_{B_mX_n} = \frac{n}{m}\,[B^{n+}]_{B_mX_n}$, se obţine:

$$S_{B_mX_n} = (b+x)^m\cdot\left(\frac{n}{m}\,x\right)^n \quad \text{şi} \quad pB = -\lg(b+x).$$

Departe după punctul de echivalenţă, $[B^{n+}]$ se calculează din excesul de reactiv.

Scanned with OKEN Scanner

Cu cît soluția care se titrează este mai concentrată și cu cît solubilitatea precipitatului care se formează este mai scăzută, cu atît ΔpB în jurul punctului de echivalență va fi mai mare și titrarea mai exactă.

În cazul titrărilor nesimetrice, deci cînd $m \neq n$,

$$\Delta p\mathrm{B}_{(100+e)\%} \neq \Delta p\mathrm{B}_{(100-e)\%}.$$

Dacă :

$$m > n, \quad \Delta p\mathrm{B}_{(100+e)\%} > \Delta p\mathrm{B}_{(100-e)\%}$$

și cînd :

$$m < n, \quad \Delta p\mathrm{B}_{(100+e)\%} < \Delta p\mathrm{B}_{(100-e)\%}.$$

Fie de exemplu titrarea : $PO_4^{3-} + 3Ag^+ = Ag_3PO_4$, și anume o soluție $10^{-1}m$ de PO_4^{3-} cu o soluție $3 \cdot 10^{-1}m$ de Ag^+. Pentru 99,9 % Ag^+ adăugat, $[PO_4^{3-}] = 5 \cdot 10^{-5}$ și $S_{Ag_3PO_4} = (5 \cdot 10^{-5} + y) \cdot (3y)^3 = 1{,}3 \cdot 10^{-20}$, de unde $3y = [Ag^+] = 6{,}3 \cdot 10^{-6}$ și $p\mathrm{Ag} = 5{,}20$. La 100 % Ag^+ adăugat,

$$[Ag^+] = 3c = 3\sqrt[4]{\frac{S_{Ag_3PO_4}}{3^3}} = \sqrt[4]{\frac{1{,}3 \cdot 10^{-20}}{27}} = 1{,}4 \cdot 10^{-5}; \quad p\mathrm{Ag} = 4{,}85.$$

La 100,1 % Ag^+ adăugat, $[Ag^+]_{exces} = 1{,}5 \cdot 10^{-4} = b$ și $1{,}3 \cdot 10^{-20} = (1{,}5 \cdot 10^{-4} + x)^3 \frac{1}{3} x$, de unde $x = 1{,}15 \cdot 10^{-8}$; deci $[Ag^+]_{total} = 1{,}5 \cdot 10^{-4} + 1{,}5 \cdot 10^{-8} \approx 1{,}5 \cdot 10^{-4}$; $p\mathrm{Ag} = 3{,}82$.

Prin urmare $\Delta\mathrm{pAg}_{100{,}1\%} = 1{,}03$ și $\Delta\mathrm{pAg}_{99{,}9\%} = 0{,}35$ ($m = 1, n = 3$).

7. Titrarea amestecurilor de halogenuri cu azotat de argint. Dacă într-un amestec de clorură, bromură și iodură se adaugă o soluție de $AgNO_3$, întîi va precipita iodura de argint, apoi bromura de argint și la urmă clorura de argint, deoarece iodura de argint este mai greu solubilă decît bromura de argint și aceasta mai greu solubilă decît clorura de argint.

Pentru a calcula curba de titrare a unui asemenea amestec de halogenuri solubile (alcaline) se presupune : $[KJ] = 1$, $[KBr] = 1$, $[KCl] = 1$ și soluția $AgNO_3$, de concentrație molară.

După ce cea mai mare parte a iodurii a fost precipitată, și deci $[J^-]$ este mic, deoarece bromura se află în concentrație mare, AgBr poate precipita numai cînd :

$$[Ag^+]_1 \geqslant \frac{S_{AgBr}}{[Br^-]} = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{[Br^-]}.$$

Iodura de argint va precipita pînă cînd :

$$[Ag^+]_2 \leqslant \frac{S_{AgJ}}{[J^-]} = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{[J^-]},$$

astfel încît trecerea de la sfîrşitul precipitării iodurii şi începutul precipitării bromurii se poate concretiza prin relaţia: $[Ag^+]_1 = [Ag^+]_2$, respectiv

$$\frac{S_{AgBr}}{[Br^-]} = \frac{S_{AgJ}}{[J^-]}, \text{ sau } \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{[Br^-]} = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{[J^-]},$$

de unde $[J^-] = \frac{S_{AgJ}}{S_{AgBr}}[Br^-]$.

Cu alte cuvinte, iodura va precipita pînă cînd concentraţiile de J^- şi Ag^+ sînt suficient de mari, încît se poate realiza produsul de solubilitate $S = [Ag^+][J^-]$, adică pînă cînd $[Ag^+] \geqslant \frac{S_{AgJ}}{[J^-]}$ şi bromura de argint de asemenea se va forma numai cînd $[Ag^+][Br^-] \geqslant S_{AgBr}$.

Calculul concentraţiei iodurii la care începe precipitarea bromurii de argint este următorul: $[Br^-] = 5 \cdot 10^{-1}$ (volumul soluţiei s-a dublat),

$$\frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{5 \cdot 10^{-1}} = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{[J^-]},$$

de unde:

$$[J^-] = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{3{,}3 \cdot 10^{-13}} \cdot 5 \cdot 10^{-1} = 1{,}29 \cdot 10^{-4}.$$

Dacă iniţial $[KJ] = 1\ m$, pentru $[J^-] = 1{,}29 \cdot 10^{-4}$, care va rămîne neprecipitată cu $AgNO_3$, corespunde o eroare de $-0{,}03\ \%$ (volumul este dublu), adică titrarea iodurii de concentraţie iniţială $1\ m$, în prezenţa bromurii poate merge pînă la 99,97 %, dacă în acest moment $[Br^-] = 5 \cdot 10^{-1}$; mai departe va precipita AgBr.

Pentru 10 % bromură precipitată, rămîn 0,9 mol KBr în 1 000 + 999,7 + + 100 ≈ 2 100 ml soluţie şi deci $[Br^-] = 4{,}29 \cdot 10^{-1}$, de unde

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgBr}}{[Br^-]} = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{4{,}29 \cdot 10^{-1}} = 7{,}69 \cdot 10^{-13} \text{ şi } pAg = 12{,}11.$$

Pentru calculul volumului de soluţie în care există bromura neprecipitată, deci KBr, trebuie remarcat că iniţial la 1 000 ml soluţie (care conţine un mol KJ, 1 mol KBr şi 1 mol KCl) s-a adăugat 999,7 ml soluţie 1 m $AgNO_3$, (deci s-a titrat 99,97 % J^-) şi apoi 100 ml soluţie molară $AgNO_3$, pentru a titra 10% din bromură.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru 20 % bromură precipitată, rămîn 0,8 mol în 1 000 + 999,7 + + 200 ≈2 200 ml și deci $[Br^-] = 3{,}64 \cdot 10^{-1}$, de unde

$$[Ag^+] = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{3{,}64 \cdot 10^{-1}} = 9{,}07 \cdot 10^{-13} \quad \text{și} \quad pAg = 12{,}04.$$

Pentru celelalte stadii ale titrării bromurii se vor calcula în mod identic valorile $[Ag^+]$ respectiv pAg.

Deoarece în soluție există și KCl, AgCl se va forma numai atunci cînd :

$$[Ag^+]_1 \geqslant \frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]}.$$

Bromura de argint va precipita pînă cînd :

$$[Ag^+]_2 \leqslant \frac{S_{AgBr}}{[Br^-]},$$

astfel încît $[Ag^+]_1 = [Ag^+]_2$, respectiv :

$$\frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{S_{AgBr}}{[Br^-]}, \text{ sau } \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10}}{[Cl^-]} = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{[Br^-]},$$

de unde :

$$[Br^-] = \frac{S_{AgBr}}{S_{AgCl}} [Cl^-].$$

Deoarece s-a plecat de la o soluție de KCl m, aproape de sfîrșitul titrării bromurii, volumul soluției este de 3 000 ml și deci

$$[Cl^-] = 3{,}33 \cdot 10^{-1};$$

rezultă că :

$$[Br^-] = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{1{,}7 \cdot 10^{-10}} \cdot 3{,}33 \cdot 10^{-1} = 6{,}46 \cdot 10^{-4}.$$

Dacă inițial $[KBr] = 1$, pentru $[Br^-] = 6{,}46 \cdot 10^{-4}$ care va rămîne neprecipitată cu $AgNO_3$ corespunde o eroare de —0,19 % (volumul este triplu), adică titrarea bromurii de concentrație inițială 1 m poate merge numai pînă la 99,8 %, dacă în acest moment $[Cl^-] = 3{,}33 \cdot 10^{-1}$; mai departe va precipita AgCl.

Pentru 10 % clorură precipitată, rămîn 0,9 mol în 1 000 + 999,7 + + 999 + 100 ≈3 099 ml și deci $[Cl^-] = 3{,}00 \cdot 10^{-1}$, de unde :

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10}}{2{,}9 \cdot 10^{-1}} 5{,}86 \cdot 10^{-10} \quad \text{și} \quad pAg = 9{,}23.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru 20 % clorură precipitată, rămîn 0,8 mol în 1000 + 999,7 + + 999 + 200 ≈3 199 ml, şi deci $[Cl^-] = 2{,}50 \cdot 10^{-1}$ şi

$$[Ag^+] = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10}}{2{,}5 \cdot 10^{-1}} = 6{,}80 \cdot 10^{-10} \quad \text{şi} \quad pAg = 9{,}17.$$

Valorile $[Ag^+]$ şi pAg pentru celelalte momente ale titrării clorurii cu $AgNO_3$, ca de altfel pentru întreaga titrare a acestui amestec (iodură, bromură şi clorură), sînt conţinute în tabela 79, iar curba corespunzătoare este reprezentată în figura 48.

Tabela 79

Titrarea unei soluţii de KJ + KBr + KCl cu $AgNO_3$

	$AgNO_3$ adăugat, în %	$AgNO_3$, 1 *m*		$AgNO_3$, 10^{-1} *m*	
		[KJ] = 1, [KBr] = 1, [KCl] = 1		[KJ] = 10^{-1}, [KBr] = 10^{-1}, [KCl] = 10^{-1}	
		$[Ag^+]$	pAg	$[Ag^+]$	pAg
precipită AgJ	10	$1{,}05 \cdot 10^{-16}$	15,98	$1{,}05 \cdot 10^{-15}$	14,98
	20	$1{,}29 \cdot 10^{-16}$	15,89	$1{,}29 \cdot 10^{-15}$	14,89
	50	$2{,}57 \cdot 10^{-16}$	15,59	$2{,}57 \cdot 10^{-15}$	14,59
	80	$7{,}59 \cdot 10^{-16}$	15,12	$7{,}59 \cdot 10^{-15}$	14,12
	90	$1{,}62 \cdot 10^{-15}$	14,79	$1{,}62 \cdot 10^{-14}$	13,79
	99	$1{,}70 \cdot 10^{-14}$	13,77	$1{,}70 \cdot 10^{-13}$	12,77
	99,97	$5{,}67 \cdot 10^{-13}$	12,25	$5{,}67 \cdot 10^{-12}$	11,25
precipită AgBr	10	$7{,}69 \cdot 10^{-13}$	12,11	$7{,}69 \cdot 10^{-12}$	11,11
	20	$9{,}07 \cdot 10^{-13}$	12,04	$9{,}07 \cdot 10^{-12}$	11,04
	50	$1{,}65 \cdot 10^{-12}$	11,78	$1{,}65 \cdot 10^{-11}$	10,78
	80	$4{,}62 \cdot 10^{-12}$	11,34	$4{,}62 \cdot 10^{-11}$	10,34
	90	$9{,}57 \cdot 10^{-12}$	11,02	$9{,}57 \cdot 10^{-11}$	10,02
	99	$9{,}88 \cdot 10^{-11}$	10,01	$9{,}88 \cdot 10^{-10}$	9,01
	99,8	$4{,}95 \cdot 10^{-10}$	9,31	$4{,}95 \cdot 10^{-9}$	8,31
precipită AgCl	10	$5{,}86 \cdot 10^{-10}$	9,23	$5{,}86 \cdot 10^{-9}$	8,23
	20	$6{,}80 \cdot 10^{-10}$	9,17	$6{,}80 \cdot 10^{-9}$	8,17
	50	$1{,}19 \cdot 10^{-9}$	8,92	$1{,}19 \cdot 10^{-8}$	7,92
	80	$3{,}23 \cdot 10^{-9}$	8,49	$3{,}23 \cdot 10^{-8}$	7,49
	90	$6{,}64 \cdot 10^{-9}$	8,18	$6{,}64 \cdot 10^{-8}$	7,18
	99	$6{,}77 \cdot 10^{-8}$	7,17	$6{,}46 \cdot 10^{-7}$	6,19
	99,9	$6{,}46 \cdot 10^{-7}$	6,19	$4{,}47 \cdot 10^{-6}$	5,35
	100	$1{,}30 \cdot 10^{-5}$	4,88	$1{,}30 \cdot 10^{-5}$	4,88
exces $AgNO_3$	0,1	$2{,}63 \cdot 10^{-4}$	3,58	$3{,}80 \cdot 10^{-5}$	4,42
	1	$2{,}49 \cdot 10^{-3}$	2,60	$2{,}62 \cdot 10^{-4}$	3,58
	10	$2{,}46 \cdot 10^{-2}$	1,61	$2{,}40 \cdot 10^{-3}$	2,61
	50	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	0,95	$1{,}11 \cdot 10^{-2}$	1,95

Scanned with OKEN Scanner

Pentru amestecul de iodură, bromură și clorură, în concentrații de 10 ori mai mici ($10^{-1}\,m$), erorile de titrare se vor calcula în mod identic.

Pentru aceste concentrații, la sfîrșitul titrării iodurii,

$$[Br^-] = 5 \cdot 10^{-2},$$

iar la sfîrșitul titrării bromurii,

$$[Cl^-] = 3{,}33 \cdot 10^{-2}.$$

Deci bromura de argint se va forma de la :

$$[J^-] = \frac{S_{AgJ}}{S_{AgBr}}[Br^-] = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{3{,}3 \cdot 10^{-13}} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 1{,}29 \cdot 10^{-5},$$

ceea ce reprezintă o eroare de —0,03% (volumul este dublu).

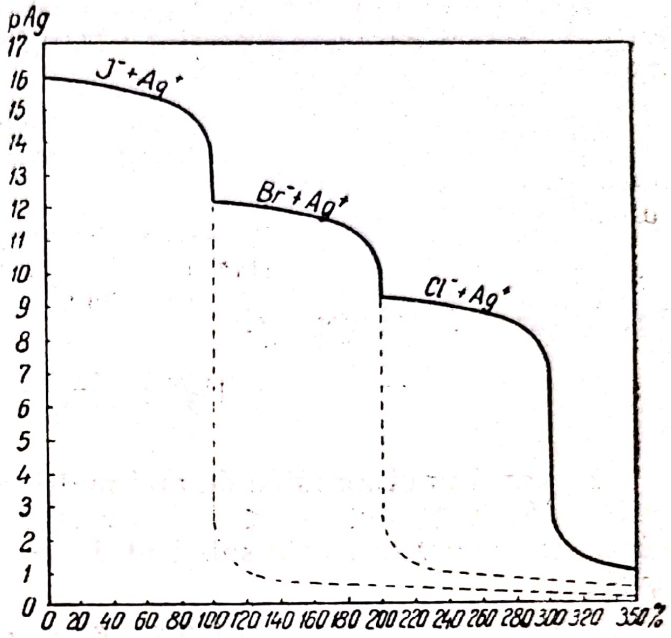


Fig. 48. Curba de titrare a Cl^-, Br^-, J^- cu Ag^+.

Spre sfîrșitul titrării bromurii, clorura de argint se va forma de la :

$$[Br^-] = \frac{S_{AgBr}}{S_{AgCl}}[Cl^-] = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{1{,}7 \cdot 10^{-10}} \cdot 3{,}33 \cdot 10^{-2} = 6{,}47 \cdot 10^{-5},$$

ceea ce reprezintă o eroare de —0,19% (volumul este triplu).

Se observă deci că, în cazul cînd concentrațiile scad în același raport, eroarea de titrare nu se modifică.

În general, din condiția de formare a halogenurii de argint mai solubile spre sfîrșitul precipitării halogenurii mai greu solubile, se poate stabili relația :

$$\frac{S_{AgJ}}{[J^-]} = \frac{S_{AgBr}}{[Br^-]},$$

sau în general :

$$\frac{S_{AgM}}{[M^-]} = \frac{S_{AgN}}{[N^-]}$$

și dacă AgM este halogenura mai greu solubilă :

$$[M^-] = \frac{S_{AgM}}{S_{AgN}}[N^-].$$

Cunoscînd $[N^-]$, se va putea calcula deci $[M^-]$ rămas neprecipitat (în soluţie) în momentul în care începe precipitarea AgN, deci eroarea de titrare a anionului M^-.

Dacă un cation B^{n+} formează precipitate cu solubilităţi diferite cu o serie de anioni cu aceeaşi sarcină : M^{n-}, N^{n-}, P^{n-}, atunci BN se va forma dacă :

$$\frac{S_{BM}}{[M^{n-}]} = \frac{S_{BN}}{[N^{n-}]},$$

de unde :

$$[M^{n-}] = \frac{S_{BM}}{S_{BN}}[N^{n-}].$$

Precipitarea BP începe cînd :

$$[N^{n-}] = \frac{S_{BN}}{S_{BP}}[P^{n-}].$$

În cazul unui amestec de mai mulţi anioni la titrarea cu soluţia unui cation, dacă $S_{BM} < S_{BN} < S_{BP}$, variaţia concentraţiei la primul precisă, punct de echivalenţă va fi suficient de mare şi titrarea anionului M^{n-} va fi dacă :

$$\frac{S_{BN}[N^{n-}]}{S_{BN}[M^{n-}]} \geqslant 10^4.$$

Pentru al doilea punct de echivalenţă, deci pentru titrarea anionului N^{n-}, condiţia unei titrări precise va fi :

$$\frac{S_{BP}[P^{n-}]}{S_{BN}[N^{n-}]} \geqslant 10^4.$$

Astfel pentru amestecul $J^- + Br^- + Cl^-$, aşa cum a fost arătat anterior, la primul punct de echivalenţă (titrarea J^-), avem

$$\frac{S_{AgBr}[Br^-]}{S_{AgJ}[J^-]} = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{8{,}5 \cdot 10^{-16} \cdot 1{,}29 \cdot 10^{-5}} = 1{,}50 \cdot 10^6.$$

La al doilea punct de echivalenţă (titrarea Br^-), avem :

$$\frac{S_{AgCl}[Cl^-]}{S_{AgBr}[Br^-]} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10} \cdot 3{,}33 \cdot 10^{-2}}{3{,}3 \cdot 10^{-13} \cdot 6{,}47 \cdot 10^{-5}} = 2{,}65 \cdot 10^5.$$

Rezultă aşadar că în cazul acestui amestec de anioni, titrarea cu Ag^+ va fi suficient de precisă atît la determinarea J^- cît şi la aceea a Br^-.

Dacă un cation B^{n+} formează precipitate cu o serie de anioni monovalenţi M^-, N^-, P^-,..., BN_n se va forma cînd :

$$\frac{S_{BM_n}}{[M^-]^n} = \frac{S_{BN_n}}{[N^-]^n},$$

de unde :

$$[M^-] = [N^-] \sqrt[n]{\frac{S_{BM_n}}{S_{BN_n}}};$$

BP_n se va forma cînd :

$$[N^-] = [P^-] \cdot \sqrt[n]{\frac{S_{BN_n}}{S_{BP_n}}} \text{ etc.}$$

Dacă un cation B^{n+} formează precipitate cu solubilități diferite cu o serie de anioni M^{m-}, N^{m-}, P^{m-}, de forma B_mM_n, pentru care $S = [B^{n+}]^m \cdot [M^{m-}]^n$, precipitatul B_mN_n începe să se formeze dacă :

$$[B^{n+}] = \sqrt[m]{\frac{S_{B_mM_n}}{[M^{m-}]^n}} = \sqrt[m]{\frac{S_{B_mN_n}}{[N^{m-}]^n}},$$

de unde :

$$\frac{S_{B_mM_n}}{[M^{m-}]^n} = \frac{S_{B_mN_n}}{[N^{m-}]^n}$$

și prin urmare la începutul formării precipitatului B_mN_n,

$$[M^{m-}] = [N^{m-}] \sqrt[n]{\frac{S_{B_mM_n}}{S_{B_mN_n}}};$$

pentru începutul formării precipitatului B_mP_n,

$$[N^{m-}] = [P^{m-}] \sqrt[n]{\frac{S_{B_mN_n}}{S_{B_mP_n}}} \text{ etc.}$$

În cazul cu totul general, dacă ionul B^{n+} formează cu o serie de anioni M^{m_1-}, N^{m_2-}, P^{m_3-}, precipitate de forma $B_{m_1}M_n$, $B_{m_2}N_n$, $B_{m_3}P_n$, . . . , a căror solubilitate crește în ordinea de mai sus, precipitatul $B_{m_2}N_n$, pentru care

$$S_{B_{m_2}N_n} = [B^{n+}]^{m_2} \cdot [N^{m_2-}]^n,$$

se va forma numai cînd

$$[B^{n+}] = \sqrt[m_2]{\frac{S_{B_{m_2}N_n}}{[N^{m_2-}]^n}}$$

și cînd pentru reacția dintre B^{n+} și M^{m_1-}, cu formare de $B_{m_1}M_n$, cu $S = [B^{n+}]^{m_1} \cdot [M^{m_1-}]^n$,

$$[B^{n+}] = \sqrt[m_1]{\frac{S_{B_{m_1}M_n}}{[M^{m_1-}]^n}},$$

deci cînd

$$\sqrt[m_1]{\frac{S_{B_{m_1}M_n}}{[M^{m_1-}]^n}} = \sqrt[m_2]{\frac{S_{B_{m_2}N_n}}{[N^{m_2-}]^n}},$$

de unde

$$\frac{S_{B_{m_1}M_n}}{[M^{m_1-}]^n} = \sqrt[m_2]{\frac{S_{B_{m_2}N_n}^{m_1}}{[N^{m_2-}]^{m_1 n}}} = \frac{S_{B_{m_2}N_n}^{\frac{m_1}{m_2}}}{[N^{m_2-}]^{\frac{m_1 n}{m_2}}}$$

și mai departe :

$$[M^{m_1-}] = \sqrt[n]{\frac{S_{B_{m_1}M_n}}{S_{B_{m_2}N_n}^{\frac{m_1}{m_2}}} [N^{m_2-}]^{\frac{m_1 n}{m_2}}}$$

Precipitatul $B_{m_3}P_n$ se va forma pentru

$$[N^{m_2-}] = \sqrt[n]{\frac{S_{B_{m_2}N_n}}{S_{B_{m_3}P_n}^{\frac{m_2}{m_3}}} [P^{m_3-}]^{\frac{m_2 n}{m_3}}}.$$

Dacă $n = 1$, $m_1 = m_2 = m_3 = 1$, și în general dacă $n = m_1 = m_2 = m_3$, de exemplu Ag^+ cu J^-, Br^-, Cl^-, sau Pb^{2+} cu SO_4^{2-}, CrO_4^{2-},

$$[M^-] = \frac{S_{BM}}{S_{BN}} [N^-]$$

pentru începutul formării precipitatului BN etc.

Dacă $n = 2$, $m_1 = m_2 = m_3 = 1$, de exemplu Pb^{2+} cu J^-, Br^-, Cl^-,

$$[M^-] = [N^-] \sqrt{\frac{S_{BM_2}}{S_{BN_2}}}$$

pentru începutul formării precipitatului BN_2 etc.

Dacă $n = 1$, $m_1 = 2$, $m_2 = 1$, $m_3 = 3$, de exemplu. Ag^+ cu S^{2-}, J^-, și PO_4^{3-},

$$[M^{2-}] = \frac{S_{Ag_2S}}{S_{AgJ}^2} [N^-]^2,$$

pentru începutul de formare al precipitatului BN (AgJ) după ce M^{2-} (S^{-2}) a fost titrat și

$$[N^-] = \frac{S_{AgJ}}{\sqrt[3]{S_{Ag_3PO_4}}} [P^{3-}]$$

pentru începutul de formare al precipitatului B_3P (Ag_3PO_4) după ce N^- (J^-) a fost titrat.

Problema este identică în cazul titrării cu soluția unui anion A^{n-}, care cu diferiți cationi B^{m_1+}, C^{m_2+}, D^{m_3+} formează precipitate $B_nA_{m_1}$, $C_nA_{m_2}$, $D_nA_{m_3}$, cu solubilități diferite. În acest caz, în formulele deduse pentru cazul precipitării fracționate a unui amestec de anioni se vor înlocui concentrațiile anionilor M^{m-}, N^{m-}, P^{m-}, prin concentrațiile cationilor B^{m_1+}, C^{m_2+}, D^{m_3+} și invers. Concentrația cationului B^{m_1+} la care începe formarea precipitatului $C_nA_{m_2}$, este, astfel,

$$[B^{m_1+}] = \sqrt[n]{\frac{S_{B_nA_{m_1}}}{S_{C_nA_{m_2}}^{\frac{m_1}{m_2}}} [C^{m_2+}]^{\frac{m_1 n}{m_2}}},$$

iar concentrația cationului C^{m_2+} la care începe formarea precipitatului $D_nA_{m_3}$, este

$$[C^{m_2+}] = \sqrt[n]{\frac{S_{C_nA_{m_2}}}{S_{D_nA_{m_3}}^{\frac{m_2}{m_3}}} [D^{m_3+}]^{\frac{m_2 n}{m_3}}}.$$

În general, titrarea prin precipitarea amestecurilor de ioni (anioni sau cationi) va fi cu atît mai exactă, cu cît raportul între solubilitățile sărurilor greu solubile va fi mai mic și cu cît concentrația ionului care formează precipitatul mai solubil va fi mai mică. De exemplu : iodura se va titra mai exact în prezența clorurii decît în prezența bromurii (concentrații $1m$, la sfîrșitul titrării iodurii), deoarece $[J^-] = \frac{S_{AgJ}}{S_{AgCl}} [Cl^-] = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{1{,}7 \cdot 10^{-10}} \cdot 1 = 5{,}00 \cdot 10^{-7} =$ concentrația iodurii netitrate și dacă inițial concentrația iodurii era de $10^{-1}m$, aceasta reprezintă o eroare de $-5 \cdot 10^{-4}$ %.

În prezența bromurii, $[J^-] = \frac{S_{AgJ}}{S_{AgBr}} [Br^-] = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{3{,}3 \cdot 10^{-13}} \cdot 1 = 2{,}64 \cdot 10^{-4} =$ concentrația iodurii netitrate, ceea ce pentru aceeași concentrație inițială de iodură ($10^{-1}\,m$), reprezintă o eroare de $-0{,}52$ % (volumul este dublu).

De asemenea, iodura se va titra mai exact în prezența bromurii, dacă aceasta va fi în concentrație, de exemplu, $10^{-2}\,m$ la sfîrșitul titrării iodurii, decît dacă va fi în concentrație de $10^{-1}\,m$. Astfel pentru o soluție $10^{-1}\,m$ de KJ, concentrația de iodură care rămîne netitrată în aceste două cazuri (în prezență de bromură) va fi: $[J^-] = \frac{S_{AgJ}}{S_{AgBr}} [Br^-] = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{3{,}3 \cdot 10^{-13}} \cdot (10^{-1}) =$ $= 2{,}64 \cdot 10^{-5}$, deci o eroare, de $-5{,}28 \cdot 10^{-2}$% (volumul este dublu), în timp ce în prezență de KBr $= 10^{-2}\,m$, concentrația în iodură care nu se va titra va fi : $[J^-] = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{3{,}3 \cdot 10^{-13}} (10^{-2}) = 2{,}64 \cdot 10^{-6}$, deci o eroare de $-5{,}28 \cdot 10^{-3}$ %, adică o titrare mai exactă.

Scanned with OKEN Scanner

B. Determinarea sfîrşitului titrării în titrimetria prin precipitare

În titrimetria prin precipitare, ca de altfel în întreaga titrimetrie, pentru sesizarea sfîrşitului titrării se folosesc indicatori. În titrimetria prin precipitare se întîlnesc următoarele categorii de indicatori :

— reactivi ai ionilor participanţi la reacţia de titrare ;
— indicatori redox şi
— indicatori de absorbţie.

a. Indicatori reactivi ai ionilor

Indicatorii reactivi ai ionilor pot fi externi şi interni.

1. Indicatorii externi se pun (1—2 picături) în scobiturile unei plăci de porţelan sau pe hîrtie de filtru. În decursul titrării, se scoate cu o baghetă cîte o picătură din soluţia care se titrează şi se aduce pe placa de porţelan sau pe hîrtia de filtru. Indicatorul este reactiv fie pentru ionul care se titrează şi deci după sfîrşitul titrării îndicatorul nu va mai da reacţia cu acesta, fie că este reactiv pentru ionul cu care se titrează şi în acest caz după sfîrşitul titrării, cînd aceasta va fi în exces, indicatorul va da reacţia cu acesta.

De exemplu, la titrarea plumbului cu molibdat se foloseşte ca indicator extern o soluţie de tanin, care, cu excesul de molibdat de amoniu, după punctul de echialenţă, va da o coloraţie galbenă.

Exactitatea titrării depinde în cazul folosirii indicatorilor externi de sensibilitatea reacţiei de recunoaştere cu indicatorul folosit.

De exemplu, la titrarea fosfaţilor cu o soluţie de acetat de uranil, indicatorul extern este ferocianura de potasiu, care cu sarea de uranil precipită ferocianura de uranil, de culoare roşie-brună.

$$Na_2HPO_4 + (CH_3 - COO)_2UO_2 = UO_2HPO_4 + 2CH_3 - COONa$$

şi

$$K_4[Fe(CN)_6] + 2\,(CH_3 - COO)_2UO_2 = (UO_2)_2[Fe(CN)_6] + 4CH_3 - COOK.$$

Sensibilitatea reacţiei dintre sărurile de uranil şi ferocianură, dacă reacţia se face pe hîrtie de filtru, este de 0,92 γ U, iar limita de diluţie este de $1 \cdot 5{,}4 \cdot 10^4$, adică 0,92 γ în $4{,}97 \cdot 10^{-2}$ ml = 0,92 γ într-o picătură de soluţie (o picătură 0,05 ml). Dacă se titrează o soluţie 10^{-1} *m* fosfat cu una de acetat de uranil 10^{-1} *m*, atunci, după sfîrşitul titrării în 2 000 ml, este necesară o cantitate de $3{,}68 \cdot 10^{-2}$ g U pentru ca ferocianura de potasiu să formeze un precipitat cu sarea de uranil. Cum soluţia 10^{-1} *m* acetat de uranil conţine 23,8 g U la 1 000 ml, rezultă că $3{,}68 \cdot 10^{-2}$ g se vor găsi în 1,51 ml soluţie acetat de uranil, adică o eroare de + 0,151 %.

2. Indicatorii interni, adică acei care se adaugă în soluție, sînt reactivi ai ionului cu care se titrează, sau care se titrează ; ei pot da cu ionii care iau parte la titrare fie precipitate colorate, fie combinații colorate solubile.

Apariția precipitatului colorat sau a compusului colorat solubil între indicator și ionul cu care se titrează trebuie să aibă loc la punctul de echivalență, sau cît mai aproape de punctul de echivalență. Eroarea de titrare va fi deci cu atît mai mică, cu cît precipitatul, respectiv compusul colorat, va apărea mai aproape de punctul de echivalență. Este evident că, în cazul formării unui precipitat colorat între indicator și ionul cu care se titrează, solubilitatea acestui precipitat trebuie să fie mai mare decît a precipitatului dintre ionul care se titrează și ionul cu care se titrează. De fapt, este o titrare a unui amestec de ioni cu un alt ion, cu care formează precipitate cu solubilități diferite. În momentul în care începe să se „titreze" ionul indicatorului, concentrația ionului care se titrează și care va precipita la început este dată de expresia :

$$[M^{m_1-}] = \sqrt[n]{\frac{S_{B_{m_1}M_n}}{S_{B_{m_2}N_n}^{\frac{m_1}{m_2}}}\,[N^{m_2-}]^{\frac{m_1 n}{m_2}}} \qquad (a)$$

Această formulă este dedusă pentru precipitarea fracționată a unui amestec de anioni M^{m_1-}, N^{m_2-}, P^{m_3-},..., cu un cation B^{n+}, în care M^{m_1-} este ionul care se titrează și N^{m_2-} este ionul care joacă rolul de indicator, B^{n+} este ionul cu care se titrează, iar $B_{m_1}M_n$ este precipitatul dintre reactiv și ionul care se titrează și $B_{m_2}N_n$ este precipitatul dintre indicator și ionul cu care se titrează.

Dacă cu ajutorul soluției unui anion A^{n-} se titrează un cation B^{m_1+} în prezența unui indicator de asemenea cation C^{m_2+}, atunci concentrația cationului B^{m_1+} în momentul în care începe să se formeze precipitatul $C_nA_{m_2}$ este dată de expresia următoare :

$$[B^{m_1+}] = \sqrt[n]{\frac{S_{B_nA_{m_1}}}{S_{C_nA_{m_2}}^{\frac{m_1}{m_2}}}\,[C^{m_2+}]^{\frac{m_1 n}{m_2}}}\,. \qquad (b)$$

Această formulă a fost dedusă pentru precipitarea fracționată a unui amestec de cationi B^{m_1+}, C^{m_2+}, D^{m_3+}...,cu un anion A^{n-}.

Concentrația ionului care se titrează, cum se vede din aceste formule, va fi cu atît mai mică în momentul în care începe să se formeze precipitatul colorat între indicator și ionul cu care se titrează ($B_{m_2}N_n$, respectiv $C_nA_{m_2}$), și deci titrarea va fi cu atît mai exactă, cu cît produsul de solubilitate $S_{B_{m_2}N_n}$, respectiv $S_{C_nA_{m_2}}$, al acestui precipitat va fi mai mare, iar al precipitatului care se formează prin titrare, $S_{B_{m_1}N_n}$, respectiv $S_{B_nA_{m_1}}$, va fi mai mic. Pentru valori date ale acestui produs de solubilitate, se calculează concentrația indicatorului pentru care formarea precipitatului colorat (sfîrșitul titrării) să aibă loc la un anumit moment al titrării, adică formarea acestuia să corespundă unei anumite exactități a titrării, respectiv unei anumite concentrații a ionului care se titrează.

Scanned with OKEN Scanner

Din formula (a) de mai înainte, concentrația indicatorului N^{m_2-} (indicatorul anion ; se titrează cu un cation) va fi :

$$[N^{m_2-}] = \sqrt[\frac{m_1 n}{m_2}]{\frac{S_{B_{m_2}N_n}^{\frac{m_1}{m_2}}}{S_{B_{m_1}M_n}}[M^{m_1-}]^n}, \qquad (c)$$

în care B^{n+} este cationul cu care se titrează, M^{m_1-} este anionul care se titrează, iar N^{m_2-} este anionul care servește drept indicator.

Din formula (b) de la concentrația indicatorului C^{m_2+} (indicatorul este un cation ; se titrează cu un anion) va fi :

$$[C^{m_2+}] = \sqrt[\frac{m_1 n}{m_2}]{\frac{S_{C_nA_{m_2}}^{\frac{m_1}{m_2}}}{S_{B_nA_{m_1}}}[B^{m_1+}]^n}, \qquad (d)$$

în care A^{n-} este anionul cu care se titrează, B^{m_1+} este cationul care se titrează, iar C^{m_2+} este cationul care servește drept indicator.

De exemplu, pentru titrarea clorurilor cu $AgNO_3$, se folosește drept indicator ionul CrO_4^{2-} (cromat de potasiu). Pentru AgCl, $S = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$, iar pentru Ag_2CrO_4, $S = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$. Soluția de clorură (KCl) se găsește în concentrație 10^{-1} m și trebuie titrată cu o eroare de cel mult 0,1%. Va trebui să se calculeze concentrația cromatului (indicatorului), astfel încît formarea cromatului de argint, de culoare cărămizie, să coincidă cu acel stadiu al titrării în care concentrația de clorură încă netitrată să corespundă unei erori de $-0{,}1\%$. Dacă $[Cl^-]_{inițial} = 2 \cdot 10^{-1}(100\%)$, atunci pentru 0,1%, $[Cl^-] = 10^{-4}$ (volumul este dublu). Introducînd aceste valori pentru $[Cl^-]$ în formula (c) rezultă :

$$[CrO_4^{2-}] = \sqrt[1/2]{\frac{S_{Ag_2CrO_4}^{1/2}}{S_{AgCl}}[Cl^-]},$$

de unde :

$$\sqrt{[CrO_4^{2-}]} = \frac{\sqrt{S_{Ag_2CrO_4}}}{S_{AgCl}}[Cl^-],$$

respectiv :

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{S_{Ag_2CrO_4}}{S^2_{AgCl}}[Cl^-]^2 = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{(1{,}7 \cdot 10^{-10})^2}(10^{-4})^2 = 3{,}84 \cdot 10^{-1}.$$

Așadar, dacă spre sfîrșitul titrării clorurii, concentrația de cromat va fi de $3{,}84 \cdot 10^{-1}$ m, atunci la apariția precipitatului cărămiziu de Ag_2CrO_4, concentrația de clorură netitrată va fi de 10^{-4} m, adică o eroare de $-0{,}1\%$.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru calculul cantității de cromat care se va adăuga (volumul din soluția de cromat de concentrație cunoscută), se face o titrare auxiliară în prezența unei cantități oarecare de cromat și se stabilește aproximativ volumul soluției de reactiv necesar pînă la sfîrșitul titrării.

Ca exemplu se consideră că pentru 25 ml soluție de clorură (în care s-a adăugat apă și indicator astfel încît să fie 50 ml) s-au folosit 18 ml soluție $AgNO_3 \approx 10^{-1}$ *m* cu $F = 1{,}0468$. Pentru 1 000 ml azotat de argint 10^{-1} *m* corespund 3,5457 g Cl^- și deci pentru $18 \cdot 1{,}0468$ ml corespund 0,0668 g Cl^-. Pentru o eroare de −0,1%, cantitatea de Cl^- netitrată va fi de $6{,}68 \cdot 19^{-5}$ g, care în 68 ml corespunde unei concentrații de $2{,}77 \cdot 10^{-5}$ *m* și deci:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{(1{,}7 \cdot 10^{-10})^2} (2{,}77 \cdot 10^{-5})^2 = 2{,}92 \cdot 10^{-2},$$

adică 5,671 g K_2CrO_4 la 1 000 ml. La sfîrșitul titrării volumul este de 25+25+18 = 68 ml. Pentru 68 ml, cantitatea de K_2CrO_4 va fi de 0,3856 g, care se va găsi în 3,9 ml soluție 10% K_2CrO_4.

Pentru titrarea definitivă se vor lua deci 25 ml soluție clorură, 3,9 ml soluție 10% K_2CrO_4 și 21 ml apă (25—4 = 21) și se va titra cu soluția 10^{-1} *m* de $AgNO_3$, cu $F = 1{,}0468$.

Pentru indicatorii care dau cu ionul cu care se titrează compuși solubili colorați, de exemplu difenil-carbazona cu ionul Ag^+ dă o coloratie violetă sau Fe^{3+} cu ionul SCN^- o coloratie roșie, aceștia se aleg luînd în considerare atît sensibilitatea reacției cît și concentrația, astfel încît coloratia să apară cît mai aproape de punctul de echivalență, sau să dispară cît mai aproape de punctul de echivalență, dacă indicatorul este un reactiv pentru ionul care se titrează.

Pentru indicatorii compuși organici care dau complecși cu unul dintre ionii care participă la reacția de titrare, dacă nu se cunoaște sensibilitatea reacției respective în eprubetă, pe placa de porțelan sau pe hîrtia de filtru, este greu să se calculeze cu precizie concentrația indicatorului astfel încît culoarea să apară aproape de punctul de echivalență. Această greutate se explică, pe de o parte, prin condițiile de lucru (în prezența precipitatului) și condițiile de existență a compusului colorat (care sînt deosebite față de cele amintite), iar pe de altă parte, prin constantele de stabilitate ale acestor complecși care sînt puțin cunoscute. De aceea, în aceste cazuri se va pleca de la o soluție cu o concentrație precis determinată, care se va titra cu reactiv în prezența indicatorului. Cantitatea de indicator va fi astfel luată, încît pentru schimbarea, respectiv pentru apariția sau dispariția culorii, să se consume din biuretă volumul de soluție care să fie cît mai aproape de volumul de echivalență.

Titrarea în prezența cromatului drept indicator se va efectua în soluție neutră sau slab alcalină, deoarece cromații fiind solubili în soluții acide ($CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$), titrarea va fi însoțită de erori mari în plus, ceea ce va aduce cu sine un consum mai mare din soluția cu care se titrează.

Trebuie menționat faptul că indicatorii din această clasă, adică aceia care formează cu ionul cu care se titrează precipitate colorate, nu funcțio-

Scanned with OKEN Scanner

nează strict reversibil. În porţiunea de lichid unde cade soluţia, concentraţia ionului cu care se titrează este mare şi precipită cu indicatorul. Cum acest precipitat este mai solubil decît acela care se formează din reacţia de titrare, el va fi descompus de către ionii care se titrează. De exemplu Ag_2CrO_4 va fi descompus de către clorura care se află în soluţie, atît timp cît produsul de solubilitate al clorurii de argint se poate realiza, deci pînă cînd $[Ag^+][Cl^-] \geqslant S_{AgCl}$ respectiv pînă cînd $[Ag^+] \geqslant \frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]}$. Cum pentru cromatul de argint $S = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]$ rezultă că $[Ag^+] = \sqrt{\frac{S_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}$ şi deci atît timp cît $\frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]} \leqslant \sqrt{\frac{S_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}$, precipitatul de Ag_2CrO_4 se va dizolva datorită următoarei reacţii: $(Ag_2CrO_4)_s \rightleftarrows (Ag_2CrO_4)_l = 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$ (1), iar Ag_2CrO_4 dizolvat şi disociat va da naştere cu Cl^- la reacţia : $2Ag^+ + CrO_4^{2-} + 2Cl^- = 2AgCl + CrO_4^{2-}$. Echilibrul reacţiei (1) se va deplasa spre dreapta din cauza scăderii concentraţiei ionilor Ag^+, dar din cauză că viteza de dizolvare a precipitatelor este în general redusă şi mai ales aproape de punctul de echivalenţă cînd concentraţia în Cl^- este mică, dispariţia precipitatului are loc numai cu încetul şi de aceea, în cazul acestor indicatori, în general sfîrşitul titrării se află înaintea momentului cînd ar trebui să apară precipitatul colorat.

Din cauza fenomenelor de adsorbţie care au loc la suprafaţa precipitatului reacţiile la care pot participa ionii adsorbiţi se petrec cu viteză redusă ; de aceea, toate consideraţiile teoretice expuse aici în legătură cu problema exactităţii titrării, ca de altfel în titrimetrie în general, vor trebui verificate pe cale experimentală cînd se vor stabili toate detaliile.

Acolo unde este posibil, se va da calculul exact al indicatorilor care dau compuşi coloraţi solubili, o dată cu descrierea diferitelor metode de dozare.

Comportarea indicatorilor interni care dau compuşi coloraţi solubili se poate asimila foarte bine cu aceea a indicatorilor de pH (v. anexa care tratează despre determinarea intervalului de viraj al indicatorilor). Alegerea acestor indicatori (negru eriocrom T, etc.) depinde deci de intervalul lor de viraj, care trebuie să fie cuprins între $pM_{(100-\varepsilon)\%}$ şi $pM_{(100+\varepsilon)\%}$. În cazul titrărilor asimetrice, deci dacă $m \neq n$, indicatorul se va alege de preferinţă astfel, încît schimbarea sa de culoare să aibă loc de acea parte a punctului de echivalenţă în care ΔpM este mai mare ($pM = -\lg [M]$, iar M este ionul la variaţia concentraţiei căruia este sensibil indicatorul).

b. Indicatori redox folosiţi în titrimetrie prin precipitare

Indicatorii redox în titrimetria prin precipitare se folosesc numai acolo unde se poate realiza un sistem redox potrivit. Pentru a se înţelege mai bine această problemă, se va considera cazul titrării zincului cu ferocianura de potasiu. Pentru aceasta, soluţia de ferocianură se găseşte în

flaconul de titrare și se adaugă din biuretă soluția de Zn^{2+}. Are loc următoarea reacție :

$$3ZnX_2 + 2K_4\,[Fe(CN)_6] = K_2Zn_3\,[Fe(CN)_6]_2 + 6KX.$$

Se formează ferocianura de zinc și potasiu greu solubilă ; la punctul de echivalență variația concentrației ionului $[Fe(CN)_6]^{4-}$ este mare. Dacă în soluția inițială de ferocianură se adaugă o anumită cantitate de fericianură de potasiu, care nu precipită cu ionii Zn^{2+}, ia naștere un sistem redox.

În decursul titrării concentrația fericianurii se va modifica puțin. În schimb, concentrația ferocianurii va scădea mult, fiind angajată în reacția de precipitare cu Zn^{2+}. Așadar, în decursul titrării potențialul soluției va crește. Variația bruscă a concentrației ferocianurii la punctul de echivalență este de natură să aducă cu sine o astfel de variație a potențialului redox, încît un indicator redox potrivit să-și schimbe culoarea.

Pentru sistemul :

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-},$$

$$E = E_0 + 0{,}058 \lg \frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]};$$

E_0 este cunoscut din tabele, $[[Fe(CN)_6]^{3-}]$ se poate calcula din cantitatea de fericianură inițial adăugată, iar la punctul de echivalență se calculează și concentrația ionului ferocian $[[Fe(CN)_6]^{4-}]$ din produsul de solubilitate al ferocianurii de zinc și potasiu. Cunoscînd aceste valori se va putea calcula indicatorul, respectiv valoarea potențialului la care indicatorul va trebui să-și schimbe culoarea. Dacă pentru :

$$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2,\ S = [[Fe(CN)_6]^{4-}]^2 \cdot [Zn^{2+}]^3[K^+]^2 = 1{,}61 \cdot 10^{-30}$$

și deoarece la punctul de echivalență prin disocierea precipitatului,

$$[Zn^{2+}] = 3c,\ [K^+] = 2c \text{ și } [[Fe(CN)_6]^{4-}] = 2c,$$

deci :

$$S = 3^3 \cdot 2^4 \cdot c^7,$$

de unde :

$$c = \sqrt[7]{\frac{S}{3^3 \cdot 2^4}} = \sqrt[7]{\frac{1{,}61 \cdot 10^{-30}}{432}} = 2{,}33 \cdot 10^{-5},$$

atunci :

$$[[Fe(CN)_6]^{4-}] = 4{,}66 \cdot 10^{-5}.$$

Dacă se adaugă atîta fericianură de potasiu, încît la punctul de echivalență :

$$[[Fe(CN)_6]^{3-}] = 10^{-3},$$

valoarea potenţialului este :

$$E = 0{,}60 + 0{,}058 \lg \frac{10^{-3}}{4{,}6 \cdot 10^{-5}} = 0{,}68 \text{ V}.$$

Se lucrează în soluţie de H_2SO_4, la $p\text{H} \approx 1$ şi, în aceste condiţii, pentru sistemul :

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}, \; E_0 = 0{,}60.$$

În cazul de faţă este indicată difenil-amina sau difenil-benzidina (soluţie 1% în H_2SO_4 conc.), care la sfîrşitul titrării se colorează în albastru (forma oxidată).

În decursul titrării, potenţialul creşte, deoarece scade şi concentraţia ferocianurii, variaţia bruscă avînd loc în jurul valorii de 0,62 V.

Aceleaşi consideraţii teoretice sînt valabile şi pentru titrarea inversă, adică în flacon se găseşte soluţia de ZnX_2 căreia i se adaugă 1—2 ml soluţie fericianură şi se titrează apoi cu soluţia de ferocianură. În acest caz potenţialul va scădea în decursul titrării. Se poate folosi de asemenea difenil-benzidina sau *o*-dianisidina ca indicator redox.

Din cele expuse, reiese aşadar, după cum s-a mai amintit, că indicatorii redox în titrimetria prin precipitare se pot folosi numai în acele soluţii unde se poate forma un sistem redox potrivit prin adaosul formei oxidate sau a formei reduse a anionului sau cationului cu care se titrează sau care este titrat. Utilizarea indicatorilor redox în titrimetria prin precipitare este deocamdată redusă, însă poate deschide posibilităţi interesante în acest domeniu.

c. Indicatori de adsorbţie

Indicatorii de adsorbţie se pot defini ca fiind acele substanţe care-şi modifică fie culoarea, fie fluorescenţa, atunci cînd se fixează prin adsorbţie pe o interfaţă, adică în cazul concret, pe suprafaţa unui precipitat. Indicatorii de adsorbţie se pot împărţi aşadar în :

— indicatori de adsorbţie în lumină albă (de culoare) şi

— indicatori de adsorbţie de fluorescenţă (în lumina ultravioletă).

Datorită tensiunii superficiale la suprafaţa de separaţie solid-lichid, moleculele sau ionii substanţei dizolvate în lichid care pot micşora tensiunea superficială se vor acumula pe această suprafaţă, o dată deci cu scăderea tensiunii superficiale. Este fenomenul de adsorbţie pozitivă care duce aşadar la o creştere a concentraţiei substanţei dizolvate în stratul de lichid din imediata vecinătate a corpului solid, strat care se numeşte peliculă superficială. În cazul precipitatelor, fenomenul are loc la suprafaţa precipitatului, se petrece izoterm şi este însoţit de o micşorare a energiei libere a sistemului.

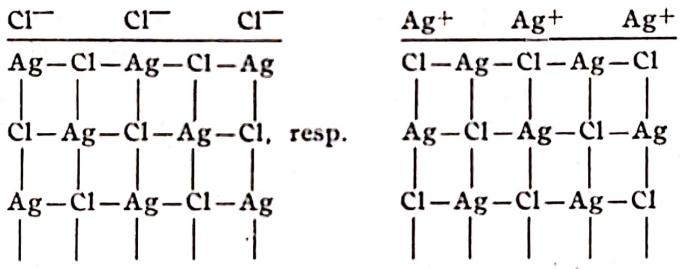
Scanned with OKEN Scanner

Intensitatea fenomenului de adsorbție, printre altele, este condiționată într-o măsură mare de natura fazei solide. Pentru precipitatele cristaline, atomii de la suprafață au forțele de coeziune (forțele de rețea) nesaturate (nesatisfăcute). Cu cît aceste forțe sînt mai puternice, respectiv cu cît forțele rețelei cristaline sînt mai puternice, cu atît adsorbția este mai puternică și moleculele adsorbite vor fi mai puternic orientate pe suprafață.

Din acest punct de vedere adsorbția se poate asemăna cu cristalizarea (Dumanski) și, prin urmare, dintre mai mulți ioni prezenți în soluția în care se găsește precipitatul, în primul rînd vor fi adsorbite moleculele sau ionii comuni cu ai precipitatului, care deci îi pot completa rețeaua cristalină (aceia care pot face parte din rețea, respectiv acei care pot înlocui particulele rețelei).

În conformitate cu acest punct de vedere, verificat de altfel și pe cale experimentală, într-o soluție de KCl, clorura de argint va adsorbi la suprafață ioni de Cl^-, ionii de K^+ rămînînd în soluție ; într-o soluție de $AgNO_3$, clorura de argint va adsorbi ionii de Ag^+, în timp ce ionii de NO_3^- rămîn în soluție.

Atît ionii adsorbiți de Cl^- în primul caz, cît și cei de Ag^+ în cel de-al doilea caz, par să completeze rețeaua cristalină a clorurii de argint. Schematic se poate reprezenta comportarea clorurii de argint din acest punct de vedere în modul următor :



Se admite că fenomenul, așa cum a fost descris, se datorește forțelor de natură chimică, putînd fi asimilat oarecum cu o reacție chimică și ceea ce este important din punct de vedere al analizei chimice, așa după cum se va vedea, este această adsorbție selectivă a diferiților ioni sau molecule. Datorită acestei adsorbții selective, unii ioni sau molecule vor putea deplasa pe alții, care în prealabil au fost adsorbiți pe suprafața precipitatului. Prezintă de asemenea importanță, din punct de vedere al titrimetriei prin precipitare, posibilitatea adsorbției concomitente a mai multor ioni sau molecule.

1. Mecanismul schimbării de culoare a indicatorilor de adsorbție. Pentru explicarea schimbării culorii indicatorilor de adsorbție, sînt două teorii :

α) *Teoria polarizării moleculare* (Fajans-Wolff). După această teorie schimbarea culorii s-ar datora deformării (polarizării) moleculelor indicatorului în cîmpul de forțe de la suprafața precipitatului. În sprijinul acestei teorii se pot aduce următoarele fapte experimentale : dacă se adaugă în soluție (2·5 ml) de eozinat de sodiu de concentrație $8 \cdot 10^{-5}\ m$, 1 ml soluție $10^{-1}\ m$ de $AgNO_3$, culoarea roză a soluției nu se schimbă ; în aceste condiții

de concentraţie, eozinatul de argint este solubil. Adăugînd cîteva picături dintr-o soluţie de bromură, se va forma bromura de argint; precipitatul de AgBr se colorează în roşu-violet, culoarea intensificîndu-se o dată cu adaosul de bromură. Cînd bromura va fi în exces, culoarea roşie-violet dispare şi revine culoarea roză a eozinatului de sodiu. Aşadar, indicatorul funcţionează reversibil în acest caz. Pentru un nou adaos de $AgNO_3$, culoarea revine la roşu-violet, apoi cu exces de bromură din nou la roz.

Schematic, funcţionarea indicatorului se poate reprezenta în modul următor:

$$\underbrace{AgNO_3 + \text{eozinat}^-}_{\text{roz}}; \quad \underbrace{AgNO_3 + \text{eozinat}^-}_{\text{roz}} + Br^-_{\text{în deficit}} =$$

$$= \underbrace{AgBr \mid Ag^+ \vdots \text{eozinat}^-}_{\text{roşu-violet}} + NO_3; \quad \underbrace{AgBr \mid Ag^+ \vdots \text{eozinat}^-}_{\text{roşu-violet}} + Br^-_{\text{în exces}} =$$

$$= \underbrace{AgBr \mid Br^- + \text{eozinat}^-}_{\text{roz}}; \quad \underbrace{AgBr \mid Br^- + \text{eozinat}^-}_{\text{roz}} + Ag^+_{\text{în exces}} =$$

$$= \underbrace{AgBr \mid Ag^+ \vdots \text{eozinat}^-}_{\text{roşu-violet}} \text{ etc.}$$

Schimbarea de culoare are loc deci din cauza adsorbţiei anionilor de eozinat, o dată cu excesul de cationi de Ag^+ şi cînd molecula indicatorului este deformată ea îşi schimbă totodată şi culoarea. Excesul de bromură scoate ionii de argint din pelicula de adsorbţie, formînd AgBr, şi ionii indicatorului scapă din „complexul adsorbant", ajungînd din nou în soluţie, pe care o colorează în roz. Cu alte cuvinte, ionii Br^- vor deplasa ionii de eozinat de la suprafaţa precipitatului.

Se poate spune deci că indicatorul care se adaugă este un indicator pentru ionii de argint adsorbiţi la suprafaţa precipitatului.

Pentru verificarea acestui punct de vedere, ar trebui ca o substanţă colorată, care prin disociere să treacă în cationi coloraţi (eozina prin disociere trece în anioni coloraţi), să coloreze precipitatul de AgBr, care într-o soluţie de KBr, a adsorbit la suprafaţă ionii de Br^-. Într-adevăr, în aceste condiţii adăugînd în soluţie un colorant bazic (care prin disociere trece în cationi), şi anume rodamina 6G, precipitatul de AgBr se colorează intens; pentru titrarea Ag^+ cu Cl^- este adecvată rodamina G extra. În aceste cazuri, substanţele amintite sînt indicatori pentru ionii de Br^-, respectiv de Cl^-, adsorbiţi la suprafaţa precipitatului cu halogenură de argint.

În concluzie deci, pentru titrarea Ag^+ cu halogenuri (anioni) se vor folosi indicatori bazici (care prin disociere trec în cationi coloraţi), iar pentru titrarea halogenurilor (anioni) se vor folosi indicatori acizi (care prin disociere trec în anioni coloraţi).

Titrarea anionilor cu ajutorul cationilor, în prezenţa indicatorilor de adsorbţie acizi, se poate reprezenta schematic în modul următor:

$$\underbrace{B_nX_m \mid X^{m-} + I^-}_{\text{culoarea}_1 \text{ (înainte de punctul de echivalenţă)}} + \underset{\text{exces}}{B^{m+}} = \underbrace{B_nX_m \mid B^{m+} \vdots I^-}_{\text{culoarea}_2 \text{ (la punctul şi după punctul de echivalenţă)}}$$

Titrarea cationilor cu ajutorul anionilor în prezența indicatorilor de adsorbție bazici, se poate reprezenta schematic în modul următor :

$$\underbrace{B_nX_m \mid B^{m+} + I^+}_{\text{culoarea}_1\ (\text{înainte de punctul de echivalență})} + \underset{exces}{X^{n-}} = \underbrace{B_nX_m \mid X^{n-} \vdots I^+}_{\text{culoarea}_2\ (\text{la punctul și după punctul de echivalență})}$$

Pentru utilizarea cu succes a indicatorilor de adsorbție, aceștia trebuie să întrunească încă o condiție, și anume :

— anionul indicatorului să poată fi deplasat de la suprafața precipitatului de către anionul (halogenul) care se titrează cu un cation (Ag^+), altfel precipitatul de halogenură de argint se va colora din cauza adsorbției indicatorului încă înaintea punctului de echivalență respectiv.

— cationul indicatorului să poată fi deplasat de la suprafața precipitatului de către cationul care se titrează (Ag^+) cu un anion (halogen), altfel și în acest caz precipitatul de halogenură se va colora din cauza adsorbției indicatorului, încă înainte de punctul de echivalență.

Astfel, clorurile nu pot fi titrate cu Ag^+ în prezența eozinei (eozinat de sodiu), deoarece la suprafața clorurii de argint care se formează, anionii Cl^- nu pot deplasa în întregime anionii de eozină și în consecință indicatorul va fi adsorbit încă înaintea punctului de echivalență, colorînd totodată precipitatul de clorură de argint.

Titrarea în acest caz se poate efectua cu succes în prezența fluoresceinei, deoarece acest indicator poate fi deplasat de la suprafața precipitatului de către Cl^- și în consecință se va putea adsorbi numai la punctul de echivalență, cînd concentrația în ioni Cl^- va fi extrem de redusă și cînd excesul de Ag^+ adsorbit va colora de asemenea intens precipitatul de AgCl.

Puterea de a se fixa prin adsorbție în seria halogenurilor crește de la Cl^- la J^- și de aceea, în general, un indicator de adsorbție cu caracter acid, care se poate disocia în anioni, poate fi indicat pentru titrarea unui sau mai multor anioni (cu un cation) și să nu fie indicat pentru titrarea altora.

Astfel, după cum s-a arătat, eozina nu este indicată pentru titrarea clorurilor cu Ag^+, în timp ce pentru titrarea bromurilor și iodurilor este indicată. Ionii Br^- și J^-, putîndu-se fixa prin adsorbție cu o putere mai mare decît ionii de Cl^-, eozina va putea fi deci deplasată de către Br^- și J^- și în consecință poate fi folosită cu succes la titrarea bromurilor și iodurilor cu Ag^+.

Din același motiv fluoresceina, care este indicată pentru titrarea clorurilor, va fi indicată și pentru titrarea bromurilor și iodurilor.

Așa după cum s-a arătat mai înainte, indicatorii de adsorbție sînt fie acizi slabi (pentru titrarea anionilor cu B^{m+}), fie baze slabe (pentru titrarea cationilor cu A^{n-}) și de aceea, comportarea lor va depinde mult de gradul lor de disociație, adică de concentrația anionului, respectiv a cationului. În consecință, concentrația în ioni de hidrogen, putînd modifica echilibru de disociație al indicatorului, va avea o influență apreciabilă asupra comportării acestuia în soluție.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, de unde fluoresceina se poate folosi pentru titrarea clorurilor în soluţie neutră, nu se mai poate folosi la titrarea clorurilor în soluţie acidă. Pentru titrarea bromurilor, iodurilor şi sulfocianurilor, eozina se poate utiliza, cu succes, atît în soluţie neutră cît şi în soluţie acidă, pînă la $pH \approx 2$.

Pentru indicatorii de adsorbţie cu un caracter bazic, deci pentru acei care se disociază în cationi (pentru titrarea cationilor cu anioni), concentraţia în ioni de hidrogen influenţează pe de o parte gradul de disociaţie, care va creşte o dată cu creşterea $[H^+]$, deoarece echilibrul $IOH \rightleftharpoons I^+ + OH^-$ va fi deplasat spre dreapta cu atît mai mult cu cît concentraţia în ioni de hidrogen va creşte din cauza reacţiei: $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$. Pe de altă parte, concentraţia în ioni de hidrogen pentru aceşti indicatori influenţează deplasarea cationului indicatorului sării de la suprafaţa precipitatului care a fost eventual fixat inaintea punctului de echivalenţă.

Ca şi alţi ioni, şi ionul H^+ poate avea o influenţă asupra stabilităţii precipitatului şi de aceea şi din acest punct de vedere concentraţia în ioni de hidrogen are un rol în titrimetria prin formare de precipitate în prezenţa indicatorilor de adsorbţie.

În concluzie, se poate spune că următorii factori au o influenţă asupra comportării ca indicator de adsorbţie a unei substanţe oarecare: potenţialul de adsorbţie al precipitatului faţă de ionii indicatorului, solubilitatea compusului dintre indicator şi ionul cu care se titrează şi constanta de disociaţie a indicatorului.

Pentru exactitatea titrării are influenţă şi suprafaţa precipitatului: cu cît aceasta va fi mai mare, cu atît virajul indicatorului va fi mai net şi, în consecinţă, sfîrşitul titrării va fi sesizat mai uşor şi titrarea va fi mai exactă. Din acest motiv, precipitatele care coagulează înaintea punctului de echivalenţă se stabilizează ca sol cu ajutorul unui coloid protector, de exemplu cu o soluţie de dextrină sau amidon 2%.

Deoarece potenţialul de adsorbţie creşte o dată cu creşterea sarcinii ionilor, problema utilizării indicatorilor de adsorbţie la titrarea ionilor cu sarcină mai mare decît 1 se complică.

Trebuie menţionat că proprietatea de a colora indicatorul prin deformarea moleculelor sale adsorbite, o dată cu ionii cu care se titrează (după această teorie), este o proprietate generală a ionilor.

β) *Teoria acido-bazică a indicatorilor de adsorbţie* (Pungor-Schulek). După această teorie, indicatorul s-ar adsorbi de la începutul titrării la suprafaţa precipitatului. Indicatorul este un acid slab sau o bază slabă. Gradul de disociaţie al indicatorului adsorbit la suprafaţa precipitatului va fi modificat, o dată cu schimbarea culorii sale, după cum la suprafaţa precipitatului, alături de moleculele sale, se vor găsi adsorbiţi anioni sau cationi. Cînd se vor găsi adsorbiţi anioni, gradul de disociaţie al indicatorului acid va scădea, deoarece echilibrul $HI \rightleftharpoons H^+ + I^-$ va fi deplasat spre stînga, datorită faptului că ionii de hidrogen vor fi fixaţi (atraşi) şi de anionii prezenţi în stratul de adsorbţie. În aceste condiţii, în schimb, gradul de disociaţie al indicatorului bazic adsorbit va creşte, deoarece echilibrul $IOH \rightleftharpoons I^+ + OH^-$ va fi deplasat spre dreapta datorită respingerii ionilor OH^- de către anionii prezenţi în acelaşi strat de adsorbţie.

Scanned with OKEN Scanner

Plecînd de la aceleași considerații, cînd vor fi cationi adsorbiți, gradul de disociație al indicatorului acid va crește prin indepărtarea cationilor H^+ ($HI \rightleftharpoons H^+ + I^-$), iar pentru indicatorul bazic, gradul de disociere va scădea, datorită atracției ionilor OH^- de către cation ($IOH \rightleftharpoons I^+ + OH^-$).

În sprijinul acestei teorii se poate aduce, de exemplu, comportarea *p*-etoxi-crisoidinei în soluția de $AgNO_3$ care se titrează cu KJ. O dată cu adaosul de KJ, se formează precipitatul de AgJ, care adsoarbe o dată cu ionii de Ag^+ și indicatorul. Datorită prezenței în stratul de adsorbție a ionilor de Ag^+, aceștia vor respinge protonii din moleculele indicatorului, de asemenea adsorbit, protoni care ajungînd în soluție vor aduce o scădere a *p*H-ului, ceea ce de fapt se constată experimental.

La punctul de echivalență, și după acesta, în stratul de adsorbție în locul cationilor de Ag^+ se vor fixa anionii J^- care vor atrage ionii de H^+ din soluție, și astfel *p*H-ul soluției va crește, deoarece concentrația în ioni de hidrogen scade, ceea ce de fapt se și constată experimental. Înainte de punctul de echivalență (în prezența ionilor de Ag^+), gradul de disociație al indicatorului va fi mărit, precipitatul avînd culoarea galbenă; după punctul de echivalență (în prezența ionilor de J^-), gradul de disociație al indicatorului va fi micșorat, precipitatul colorîndu-se în roșu ca zmeura.

Invers, dacă se titrează KJ în prezența *p*-etoxi-crisoidinei cu $AgNO_3$, înainte de punctul de echivalență, precipitatul (care adsoarbe ionii de J^-) va fi roșu ca zmeura și după punctul de echivalență (cînd adsoarbe ioni de Ag^+) va fi colorat în galben, o dată cu scăderea bruscă a *p*H-ului, datorită trimiterii de ioni de H^+ în soluție prin respingerea acestora din stratul de adsorbție de către ionii de Ag^+, de asemenea adsorbiți.

Datorită deci (după această teorie) variației maxime la punctul de echivalență a gradului de disociație al indicatorului adsorbit, deci atunci cînd $[Ag^+] = [J^-]$, are loc și variația maximă a culorii indicatorului, care din acest motiv poate fi folosit pentru sesizarea sfîrșitului titrării în care are loc formarea unui precipitat.

După această teorie, ca indicatori de adsorbție se vor putea folosi numai acei indicatori acido-bazici care pe de o parte, vor avea intervalul de viraj la punctul de echivalență al titrării prin precipitare, adică în condițiile de adsorbție de la punctul de echivalență, iar pe de altă parte, acest interval de viraj la punctul de echivalență va fi suficient de mare. De exemplu, *p*-etoxi-crisoidina nu poate fi folosită la titrarea Ag^+ cu Br^- și Cl^- sau invers, deoarece, pe de o parte, schimbarea de culoare nu are loc la punctul de echivalență, iar pe de altă parte, variația *p*H-ului în acest caz este prea redusă.

Într-un mod cu totul general teoria Pungor-Schulek, consideră pe de o parte adsorbția indicatului ca un proces primar, iar pe de altă parte că schimbarea de culoare se datorește modificării uneia din constantele fizico-chimice ale indicatorului adsorbit (constanta de disociere, potențialul redox etc.).

Din considerațiile expuse în cadrul acestei teorii, reiese că și în acest caz funcționarea indicatorului poate fi modificată de $[H^+]$. În concluzie se poate spune că asupra comportării indicatorului de adsorbție au influență potențialul de adsorbție al indicatorului la suprafața precipitatului și constanta sa de disociație.

Scanned with OKEN Scanner

După această teorie, funcţionarea indicatorilor de adsorbţie se poate reprezenta schematic în modul următor :

Titrarea anionilor cu B^{m+} (cationi)

Indicatori acizi

$$\underbrace{B_nX_m \mid X^{n-} \vdots IH}_{\text{culoarea}_1} + \underset{exces}{B^{m+}} = \underbrace{B_nX_m \mid B^{m+} \vdots I^-}_{\text{culoarea}_2}$$

culoarea$_1$ (înainte de punctul de echivalenţă)

culoarea$_2$ (la punctul şi după punctul de echivalenţă)

Indicatori bazici

$$\underbrace{B_nX_m \mid X^{n-} \vdots I^+}_{\text{culoarea}_1} + \underset{exces}{B^{n+}} = \underbrace{B_nX_m \mid B^{m+} \vdots IOH}_{\text{culoarea}_2}$$

culoarea$_1$ (înainte de punctul de echivalenţă)

culoarea$_2$ (la punctul şi după punctul de echivalenţă)

Titrarea cationilor cu X^{n-} (anioni)

Indicatori acizi

$$\underbrace{B_nX_m \mid B^{m+} \vdots I^-}_{\text{culoarea}_1} + \underset{exces}{X^{n-}} = \underbrace{B_nX_m \mid X^{n-} \vdots IH}_{\text{culoarea}_2}$$

culoarea$_1$ (înainte de punctul de echivalenţă)

culoarea$_2$ (la punctul şi după punctul de echivalenţă)

Indicatori bazici

$$\underbrace{B_nX_m \mid B^{m+} \vdots IOH}_{\text{culoarea}_1} + \underset{exces}{X^{n-}} = \underbrace{B_nX_m \mid X^{n-} \vdots I^+}_{\text{culoarea}_2}$$

culoarea$_1$ (înainte de punctul de echivalenţă)

culoarea$_2$ (la punctul şi după punctul de echivalenţă)

Tabela 80 conţine o serie de indicatori de adsorbţie dintre cei mai utilizaţi în analiză.

Tabela 80

Indicatori de adsorbţie

Indicatorul	Soluţia indicatorului	Titrarea la care se foloseşte
Eozina	Sarea de sodiu în soluţie apoasă 0,5%	Br^-, J^-, SCN^-, cu Ag^+; Ag^+ cu Br^-; Pb^{2+} cu MoO_4^{2-}; SO_4^{2-} cu Pb^{2+} (Se lucrează în soluţie slab azotică sau acetică)
Fluoresceina	Sarea de sodiu (uranină) soluţie apoasă 0,2% sau fluoresceină 0,2% în alcool etilic	Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-, CN^-, CNO^-, $SeCN^-$, SeO_3^{2-} cu Ag^+; Ag^+ cu Cl^-; HCl, H_2SO_4 cu NaOH în prezenţă de urma de Sn^{2+}, HNO_3 cu NaOH în prezenţă de Pb^{2+} sau de BiO^+; SO_4^{2-} cu $Ba(OH)_2$; Pb^{2+} cu NaOH

Tabela 80 (continuare)

Indicatorul	Soluția indicatorului	Titrarea la care se folosește
Diclor-fluoresceină	Soluție 0,05% în alcool de 70%	Cl^- cu Ag^+
Dibrom-fluoresceină	Soluție 0,1% în NaOH cît este necesar	PO_4^{3-} cu $(CH_3 - COO)_2Pb$; Pb^{2+} cu NaOH
Diiod-fluoresceină	Sarea de sodiu în soluție apoasă 1%	$J^- + Cl^-$ cu Ag^+
Difenil-amină (albastru difenil-amină)	Soluție 1% în H_2SO_4 conc. din care se iau 3 picături + + 10 ml H_2SO_4 $5m$ + 1 picătură $K_2Cr_2O_7$ sau KJO_3 sau $KBrO_3$	Cl^-, Br^- cu Ag^+
Albastru-brom-fenol	Sarea de sodiu soluție apoasă 0,1%	Cl^-, Br^-, SCN^- cu Ag^+; Cl^-, Br^- cu Hg_2^{2+}; Hg_2^{2+} cu Cl^- și Br^-
Roșu-metil	Soluție 0,2% în alcool	SO_4^{2-} cu Ba^{2+}; Zn^{2+} cu $[Fe(CN)_6]^{4-}$; Cl^- cu Ag^+
Roșu-clor-fenol	Soluție 0,1% în alcool de 20%	Br^-, J^-, SCN^- cu Ag^+
Alizarin-sulfonatul de sodiu (alizarina S)	Soluție apoasă 0,1%	Br^-, SCN^- cu Ag^+; Pb^{2+} cu MoO_4^{2-}; MoO_4^{2-} cu Pb^{2+}
p-Etoxi-crisoidină	Soluție alcoolică 0,2%	Ag^+ cu J^-; J^- cu Ag^+
Rodamina 6G	Clorhidratul, soluție apoasă 0,2%	Ag^+ cu Br^-
Tropeolina 00	Soluție apoasă 0,2%	Cl^- cu Ag^+
Difenil carbazida	Soluție alcoolică 0,2%	SCN^- cu Ag^+

2. Amestecuri de indicatori de adsorbție. Pentru obținerea unui viraj mai net, ceea ce aduce cu sine o ridicare a exactității analizei, se folosesc amestecuri de indicatori de adsorbție. De exemplu, eozină—fluoresceină violet-metil—fluoresceină, violet-metil—eozină, roșu-metil—violet-metil, fluoresceină—albastru-metilen, eozină—albastru-metilen, roșu-metil—albastru-metilen etc.

În cazul folosirii amestecurilor de indicatori de adsorbție, se schimbă nu numai culoarea precipitatului, dar și a soluției (unul din componenții amestecului se adsoarbe), ceea ce face ca virajul să fie mult mai net.

Scanned with OKEN Scanner

3. Indicatori de adsorbţiei fluorescenţi. Sînt o serie de combinaţii care prin adsorbţie la suprafaţa precipitatelor îşi schimbă fluorescenţa; aceştia sînt indicatorii de adsorbţie de fluorescenţă. Pentru sesizarea sfîrşitului titrării în prezenţa acestor indicatori, este necesar să se lucreze la lumina ultravioletă dată de o lampă cu vapori de mercur. Este de notat că intensitatea fluorescenţei are valoarea maximă numai între anumite limite de pH.

În cele ce urmează se dau o serie dintre aceşti indicatori.

Fluoresceina se foloseşte pentru titrarea Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-, cu Ag^+ şi invers, în soluţii cu $p\text{H} > 6$, cînd are intensitatea maximă de fluorescenţă. Soluţia nu poate avea $p\text{H} > 10$, deoarece astfel Ag^+ ar precipita ca Ag_2O. La punctul de echivalenţă, fluorescenţa albastră a suspensiei precipitatului dispare, sau invers.

Eozina are fluorescenţa maximă între $p\text{H} = 4 - 10$. Se foloseşte pentru titrarea Br^-, J^-, SCN^-, cu Ag^+, sau invers. La punctul de echivalenţă, fluorescenţa trece de la roşu la violet, sau invers.

Diclor-fluoresceina se foloseşte pentru titrarea Cl^- cu Ag^+, sau invers. Fluorescenţa verde dispare la punctul de echivalenţă, sau invers.

Umbeliferona, β-naftolul, acidul β-naftol-sulfonic şi floxina pot fi utilizaţi de asemenea la titrarea în lumină ultravioletă a halogenurilor cu Ag^+.

d) indicatori de oxido-adsorbţie

O clasă nouă de indicatori folosiţi la titrarea soluţiilor de Ag^+ cu SCN^- sau cu J^- o constituie indicatorii de oxido-adsorbţie.

Funcţionarea acestor indicatori se bazează pe reacţia de culoare, foarte sensibilă, dintre ionul Cu^{2+} în prezenţă de benzidină, tolidină etc., şi Br^-, J^- sau SCN^-. Se adaugă în soluţia ionului Ag^+, 1 ml soluţie de $Cu(NO_3)_2$ şi cîteva picături dintr-o soluţie de benzidină în acid acetic sau sulfat de benzidină, sau o soluţie 1 % alcoolică de tolidină ori *o*-dianisidină. Se titrează apoi cu o soluţie de SCN^-, Br^- sau J^-. Excesul de sulfocianură sau iodură face ca precipitatul să se coloreze (albastru, verde etc.). Au loc următoarele reacţii:

$$Cu^{2+} + Bzd = [CuBzd]^{2+}$$

$$[CuBzd]^{2+} + 2X^- = [Cu\ Bzd]X_2 \qquad (X^- = SCN^-, Br^-, J^-).$$

Complexul $[Cu\ Bzd]^{2+}$ la concentraţia cuprului care se adaugă este incolor, în timp ce compusul $[Cu\ Bzd]\ X_2$ este intens colorat şi o dată cu formarea sa se va adsorbi la suprafaţa precipitatului de AgX.

După o altă teorie, culoarea s-ar datora produsului de oxidare al bazei organice (benzidina la albastru de benzidină etc.), de către halogenul liber care apare (la exces de reactiv), în conformitate cu următoarele reacţii:

$$Cu^{2+} + 2X^- = CuX_2$$

$$2CuX_2 = 2CuX + X_2 \text{ (reacţie de dismutaţie)}$$

$$Bzd_{red} + X_2 = 2HX \cdot Bzd_{oxid} \text{ (reacţie de oxidare).}$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece soluția se colorează (mai slab) și dacă $X^- = C_2O_4^{2-}$ sau SO_3^{2-}, mecanismul apariției culorii nu poate fi pus pe socoteala dismutației compusului CuX_2. Chiar în cazul în care $X = SCN^-$, greu s-ar putea admite posibilitatea apariției culorii de pe urma reacției $Bzd_{red} + X_2 = 2HX \cdot Bzd_{oxid}$, deoarece, prin barbotarea gazului $(SCN)_2$ în soluția de benzidină, nu are loc nici o schimbare a culorii. Foarte probabil, schimbarea culorii se datorește următoarei reacții (C. Liteanu, M. Cosma) :

$$2\,[CuBzd_{red}]X_2 = 2\,[CuBzd_{red}]X + 2HX \cdot Bzd_{oxid},$$

deci o reacție în care ionul Cu^{2+} este oxidantul bazei organice. Această oxidare are loc numai o dată cu formarea precipitatului de $[Cu\ Bzd_{red}]X_2$. După punctul de echivalență, o dată cu dispariția ionilor de Ag^+ de la suprafața precipitatului de AgX, se vor adsorbi ionii $[H_2Bzd_{oxid}]^{2+}$, iar precipitatul se va colora.

Deci, datorită acestor transformări redox, apare pînă la urmă produsul de oxidare al bazei organice intens colorat și se adsoarbe la suprafața precipitatului. De aici și denumirea de indicator de oxido-adsorbție.

Ca o regulă generală, trebuie știut că în titrimetria prin precipitare nu se poate folosi un indicator a cărui culoare de viraj este complementară cu aceea a precipitatului, dacă acesta este colorat.

C. Eroarea de titrare în titrimetria prin precipitare

Din cele expuse la capitolul indicatorilor folosiți în titrimetria prin precipitare, rezultă că indicatorul cauzează apariția unui precipitat colorat sau a unui combinații solubile într-un stadiu al titrării cînd în soluție mai există substanță titrabilă și eroarea este deci în minus, sau într-un moment cînd în soluție există un exces din soluția cu care se titrează și în acest caz eroarea este în plus. Oricum ar avea loc *virajul* indicatorului, pentru a calcula eroarea de titrare trebuie să se cunoască concentrația în substanță sau în reactiv la care are loc reacția cu indicatorul.

a. Titrarea anionilor

Se presupune că la titrarea anionului A^- de concentrație c_{A^-} în volumul V_1, cu soluția cationului B^+, indicatorul folosit își schimbă culoarea înaintea punctului de echivalență pentru o concentrație a lui A^- de a (moli la litru). La sfîrșitul titrării, volumul soluției este de V_2 ml. Deoarece la început $[A^-] = c_{A^-}$, în V_1 ml soluție există $\frac{V_1 \cdot c_{A^-}}{1\,000}$ moli A^-. Pentru a calcula cantitatea titrabilă din A^- care se mai găsește în soluție, trebuie să se ia în considerare și cantitatea de A^- care rezultă din solubilitatea precipitatului în soluția în care $[A^-]_{total} = a$.

Considerînd disocierea precipitatului: $BA \rightleftharpoons A^- + B^+$, rezultă $[A^-]_{BA} = [B^+]_{BA} = \frac{S_{BA}}{[A^-]_{total}} = \frac{S_{BA}}{a}$. Aşadar $[A^-]_{titrabil} = [A^-]_{total} - [A^-]_{BA} = a - \frac{S_{BA}}{a} = \frac{a^2 - S_{BA}}{a}$

deci

$$\frac{V_2(a^2 - S_{BA})}{1\,000 \cdot a} \text{ moli în } V_2 \text{ ml,}$$

astfel încît cantitatea totală titrabilă din substanţa A^- în momentul în care indicatorul *virează* va fi:

$$\frac{V_2(a^2 - S_{BA})}{1\,000 \cdot a} \text{ moli.}$$

Eroarea de titrare va fi deci:

$$E.T. = -100\,\frac{V_2(a^2 - S_{BA})}{V_1 \cdot a \cdot c_{A^-}}\,\%.$$

Dacă se titrează anionul A^{m-} cu soluţia cationului B^{n+} cînd se formează precipitatul B_mA_n, concentraţia lui B^{n+}, rezultată din disociaţia porţiunii dizolvate a precipitatului cînd $[A^-] = a$, va fi:

$$[B^{n+}]_{B_mA_n} = \sqrt[m]{\frac{S_{B_mA_n}}{[A^-]^n}} = \sqrt[m]{\frac{S_{B_mA_n}}{a^n}},$$

deoarece:

$$S_{B_mA_n} = [B^{n+}]^m\,[A^{m-}]^n.$$

Cum:

$$[A^{m-}]_{B_mA_n} = \frac{n}{m}\,[B^{n+}]_{B_mA_n},$$

rezultă că în V_2 ml sînt:

$$\frac{V_2 \sqrt[m]{\frac{S_{B_mA_n}}{a^n}}}{1\,000} \text{ moli } [A^{m-}]_{B_mA_n}$$

şi deci cantitatea titrabilă de A^{m-} va fi:

$$\frac{V_2\left(a - \frac{n}{m}\sqrt[m]{\frac{S_{B_mA_n}}{a^n}}\right)}{1\,000} \text{ moli,}$$

adică formula erorii de titrare în acest caz va fi de forma :

$$E.T. = -100\,\frac{V_2\left(a - \frac{n}{m}\sqrt[m]{\frac{S_{B_mA_n}}{a^n}}\right)}{V_1 \cdot c_{A^{m-}}}\,\%.$$

Din această formulă se vede că eroarea de titrare în titrimetria prin precipitare va fi cu atît mai mică :

— cu cît solubilitatea precipitatului format este mai mică ;

— cu cît sensibilitatea indicatorului este mai mare, deci cu cît concentrația a a substanței care se titrează va fi mai mică în momentul în care reacționează cu indicatorul ;

— cu cît raportul $\frac{V_2}{V_1}$, adică raportul între volumul soluției la sfîrșitul titrării și volumul soluției la începutul titrării va fi mai mic ;

— cu cît concentrația substanței care se titrează (c_{A^-}) va fi mai mare.

Se va titra deci cu soluții mai concentrate, iar substanța care se titrează va fi în soluție nu prea diluată.

La titrarea Cl^- cu Ag^+ în prezență de cromat de potasiu adăugat în așa cantitate încît cromatul de argint cărămiziu să apară cînd $[Cl^-] = 4 \cdot 10^{-5} = a$, dacă inițial $[Cl^-] = 10^{-1} = c_{A^-}$ într-un volum de 60 ml ($V_1 = 60$), iar la sfîrșitul titrării volumul va fi de 80 ml ($V_2 = 80$), deoarece $S_{AgCl} = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$, rezultă :

$$E.T. = -100\,\frac{80\,[(4 \cdot 10^{-5})^2 - 1{,}7 \cdot 10^{-10}]}{60 \cdot 4 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = -4{,}7 \cdot 10^{-2}\,\%.$$

Dacă se titrează anionul A^- cu soluția cationului B^+, iar indicatorul virează numai la un exces b din reactivul B^+ (după punctul de echivalență), pentru a calcula cantitatea de B^+ care ar fi putut titra, deci eroarea în plus va trebui de asemenea să se ia în considerare și cantitatea de B^+ care rezultă din solubilitatea precipitatului în soluția în care $[B^+]_{total} = b$.

Este evident că $[B^+]_{BA} = [A^-]_{BA} = \frac{S_{BA}}{[B^+]_{total}} = \frac{S_{BA}}{b}$

Așadar $[B^+]$ care poate titra $= [B^+]_{total} - [B^+]_{BA} = b - \frac{S_{BA}}{b} = \frac{b^2 - S_{BA}}{b}$

astfel încît cantitatea totală din substanța A^- care s-ar fi putut titra în momentul în care indicatorul virează va fi :

$$\frac{V_2\,(b^2 - S_{BA})}{1000 \cdot a}\ \text{moli}.$$

Eroarea de titrare va fi deci în acest caz :

$$E.T. = +100\,\frac{V_2\,(b^2 - S_{BA})}{V_1 \cdot a \cdot c_{A^-}}\,\%.$$

Dacă se titrează anionul A^{m-} cu soluția cationului B^{n+} iar indicatorul *virează* numai la un exces b din reactivul B^{n+}, eroarea va fi în plus. Excesul de reactiv care ar fi putut să titreze pe A^{m-} este :

$$\frac{V_2\left(b - \frac{m}{n}\sqrt[n]{\frac{S_{B_mA_n}}{b^m}}\right)}{1\,000} \text{ mol}$$

și deci eroarea va fi :

$$E.T. = +100\,\frac{V_1\left(b - \frac{m}{n}\sqrt[n]{\frac{S_{B_mA_n}}{b^m}}\right)}{V_2 \cdot c_{A^{m-}}}\ \%.$$

De exemplu, titrarea fosfatului cu $AgNO_3$; inițial $[PO_4^{3-}] = 10^{-1}$, $V_1 = 80$ ml, $V_2 = 120$ ml, $S_{Ag_3PO_4} = 1{,}8 \cdot 10^{-18}$, $m = 3$, $n = 1$ și se titrează în prezență de K_2CrO_4, care fiind adăugat în concentrație mică, cromatul de argint cărămiziu apare numai cînd $[Ag^+] = 10^{-4} = b$, astfel încît :

$$E.T. = +100\,\frac{120\left(10^{-4} - 3\,\frac{1{,}8 \cdot 10^{-18}}{(10^{-4})^3}\right)}{80 \cdot 10^{-1}} = +1{,}4 \cdot 10^{-1}\ \%.$$

b. Titrarea cationilor

Dacă se titrează cationul B^+ cu soluția anionului A^- (se formează precipitatul BA) și dacă indicatorul virează pentru o anumită concentrație b a cationului (înainte de punctul de echivalență), atunci concentrația titrabilă a cationului B^+ va fi :

$$[B^+]_{total} - [B^+]_{BA} = b - \frac{S_{BA}}{[B^+]_{total}} = b - \frac{S_{BA}}{b} = \frac{b^2 - S_{BA}}{b} = [B^+]_{titrabil}$$

adică

$$\frac{V_2(b^2 - S_{BA})}{1\,000 \cdot b} \text{ moli.}$$

Eroarea de titrare va fi deci în acest caz :

$$E.T. = -100\,\frac{V_2(b^2 - S_{BA})}{V_1 \cdot a \cdot c_{B^+}}\ \%.$$

Dacă se titrează cationul B^{n+} cu soluția unui anion A^{m-} (se formează precipitatul B_mA_n) și dacă indicatorul virează pentru o anu-

mită concentrație b a cationului, atunci cantitatea titrabilă a cationului B^{n+} este :

$$\frac{V_2\left(b - \frac{m}{n}\sqrt[n]{\frac{S_{B_mA_n}}{b^m}}\right)}{1\,000} \text{ moli}$$

și deci eroarea de titrare va fi în minus, adică :

$$E.T. = -100\,\frac{V_2\left(b - \frac{m}{n}\sqrt[n]{\frac{S_{B_mA_n}}{b^m}}\right)}{V_1 \cdot c_{B^{n+}}}\,\%,$$

în care $c_{B^{n+}}$ este concentrația inițială a cationului B^{n+}.

Astfel, dacă se titrează $AgNO_3$ de concentrație inițială $10^{-1}m$, cu o soluție de KSCN în prezență de alaun feric adăugat într-o astfel de concentrație încît culoarea roz să persiste cînd

$$[Ag^+] = 5 \cdot 10^{-5} = b,\ V_1 = 60 \text{ ml},\ V_2 = 100 \text{ ml},\ S_{AgSCN} = 1{,}2 \cdot 10^{-12},$$

eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100\,\frac{100\left(5 \cdot 10^{-5} - \frac{1{,}2 \cdot 10^{-12}}{5 \cdot 10^{-5}}\right)}{60 \cdot 10^{-1}} = -8{,}3 \cdot 10^{-2}\,\%.$$

Pentru titrarea $B^+ + A^- = BA$, dacă indicatorul își schimbă culoarea după punctul de echivalență, cînd $[A^-]_{total} = a$, cantitatea din A^- care ar fi putut titra pe B^+ va fi :

$$\frac{V_2(a^2 - S_{BA})}{1\,000 \cdot a} \text{ moli.}$$

Eroarea de titrare va fi deci în acest caz :

$$E.T. = +100\,\frac{V_2(a^2 - S_{BA})}{V_1 \cdot a \cdot c_{B^+}}\,\%.$$

În cazul cînd la titrarea unui cation B^{n+} cu soluția unui anion A^{m-} (se formează precipitatul B_mA_n) indicatorul virează numai pentru un exces de reactiv a, eroarea de titrare va fi în plus și va fi dată de formula :

$$E.T. = +100\,\frac{V_2\left(a - \frac{n}{m}\sqrt[m]{\frac{S_{B_mA_n}}{a^n}}\right)}{V_1 c \cdot {}_{B^{n+}}}\,\%.$$

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, dacă la titrarea $AgNO_3$ cu KSCN concentrația în sare ferică este prea redusă, culoarea roz apare numai pentru un exces de KSCN și dacă $a = 10^{-5}$, $V_1 = 40$ ml, $V_2 = 60$ ml, $c_{B^{n+}} = c_{Ag^+} = 5 \cdot 10^{-2}$, eroarea de titrare va fi :

$$E.T. = +100 \frac{60 \left(10^{-5} - \frac{1{,}2 \cdot 10^{-12}}{10^{-5}} \right)}{40 \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = +2{,}97 \cdot 10^{-2}\%.$$

D. Metode volumetrice bazate pe reacții de precipitare

Metodele titrimetrice bazate pe reacții cu formare de precipitate sînt numeroase și se folosesc atît pentru dozarea anionilor, cît și pentru aceea a cationilor. Se vor expune o serie dintre cele mai întrebuințate și caracteristice metode, și anume, mai întîi acelea pentru dozarea anionilor.

Soluțiile cationilor folosite mai mult pentru titrarea anionilor sînt cele de Ag^+, Pb^{2+}, UO_2^{2+} și Ba^{2+}.

a. Metode de titrare a anionilor prin reacții de precipitare

Obținerea unei soluții titrate de $AgNO_3$ (greutatea echivalentă 169,888). Pentru obținerea unei soluții cu titru cunoscut de $AgNO_3$, se poate proceda prin mai multe metode, și anume :

— *De la argint metalic chimic pur* (argint fin). Se cîntărește o anumită cantitate de argint g în funcție de normalitatea și volumul soluției care se va obține și se aduce într-un pahar în care se dizolvă în HNO_3 cu $d = 1{,}20$, liber de clor. Dizolvarea continuă pe baie de apă unde se menține pînă se evaporă aproape la uscare, în scopul îndepărtării totale a oxizilor de azot rezultați din reacția de dizolvare a argintului ($3\,Ag + 4\,HNO_3 = 3\,AgNO_3 + NO + 2\,H_2O$). După răcire se trece cu apă cantitativ într-un balon cotat cu volum V și se aduce apoi cu apă la semn. Titrul soluției (în argint) va fi :

$$T = \frac{g}{V}.$$

— *De la azotat de argint comercial.* Azotatul de argint comercial nu întrunește în general condițiile unei substanțe titrimetrice. Printre alte impurități (argint metalic, substanțe organice etc.), mai conține și apă (0,1—0,2%) și de aceea trebuie purificat. Se poate găsi totuși un azotat de argint fără alte impurități decît apa. Pentru îndepărtarea apei, uscarea la 110°C nu este suficientă. Numai la tempratura de topire (208°C) pierde în întregime apa. Topirea se efectuează la adăpost de praf și la o temperatură

care nu trebuie să depășească 250°C. După răcire se cîntărește o anumită cantitate (a) și cu apă se aduce cantitativ într-un balon cotat; se aduce apoi la semn cu apă;

$$T = \frac{a}{V}.$$

Pentru purificarea de alte impurități (Cu^{2+}), substanța se recristalizează de 2—4 ori din apă acidulată cu acid azotic. Final, se evaporă la uscare pe baia de apă, apoi se topește și se procedează ca mai sus.

— *Prin titrare cu* NaCl *sau* KCl. Clorura de sodiu (greutatea echivalentă 58,454) sau de potasiu (greutatea echivalentă 74,557), chiar aceea chimic pură, nu pot fi folosite direct pentru titrarea azotatului de argint, din cauză că au apă. În scopul eliminării apei, clorura se încălzește într-o capsulă sau într-un creuzet la temperatura de 500—600°C pînă la greutate constantă. Din substanța astfel preparată se cîntărește o anumită cantitate (a) și cu apă se aduce la semn, într-un balon cotat. $T = \frac{a}{V}$.

Clorura de sodiu sau de potasiu comercială se purifică prin precipitare din soluție saturată cu acid clorhidric concentrat sau mai bine gazos (obținut într-un balon cu tub lateral, din NaCl și H_2SO_4 conc.). După depunerea clorurii se filtrează, se spală cu apă (1—2 ori), apoi se usucă și se deshidratează complet la 500—600°C.

Din soluția de NaCl sau KCl se ia un anumit volum și se titrează cu soluția de $AgNO_3$:

$$KCl + AgNO_3 = AgCl + KNO_3.$$

— *În prezența* K_2CrO_4 *ca indicator* (Mohr). Se adaugă în soluția de NaCl sau de KCl 1 ml dintr-o soluție 10% de K_2CrO_4; concentrația soluției în K_2CrO_4 trebuie să fie de $5 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-3}. Se titrează agitîndu-se puternic.

Cu excesul de $AgNO_3$, precipită cromatul de argint de culoare cărămizie, care se răspîndește în tot lichidul și astfel se poate sesiza sfîrșitul titrării. Soluția nu poate fi acidă, căci s-ar dizolva Ag_2CrO_4, dar nici prea bazică, căci ar precipita Ag_2O. Se lucrează la $pH = 6 — 10$ (v. dozarea clorurilor de $AgNO_3$ în prezența cromatului p. 384).

— *În prezența indicatorilor de adsorbție.* Soluția de NaCl sau KCl se diluează cu apă pînă la o concentrație de aproximativ $5 \cdot 10^{-2}$ n, se aduce la $pH = 6{,}5 — 10{,}5$ și, în prezența soluției de fluoresceină 1% (3—5 picături), se titrează cu $AgNO_3$ pînă cînd precipitatul de AgCl se colorează în roz. Se lucrează la lumină difuză.

— *Prin titrare cu sulfocianură (tiocianat).* Cu ajutorul unei soluții cu titru cunoscut de KSCN sau NH_4SCN, se poate titra $AgNO_3$ în prezență Fe^{3+} ca indicator. În acest scop, în flacon se aduce un anumit volum din soluția de $AgNO_3$, se adaugă indicatorul (2 ml pentru 100 ml soluție), adică soluția de alaun feric sau de azotat feric, și se titrează, agitîndu-se puternic, cu sulfocianură pînă la roz-slab persistent. Indicatorul

Scanned with OKEN Scanner

este o soluție saturată la rece (aproximativ 40%) de alaun feric $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, care se acidulează cu HNO_3 pînă cînd culoarea brună trece în galben-deschis. Acidul azotic se adaugă cu scopul împiedicării hidrolizei alaunului. Soluția de alaun feric nu trebuie să conțină Cl^-, respectiv nu trebuie să precipite la adaosul de $AgNO_3$ (pe o probă aparte).

Drept indicator se poate folosi și soluția saturată la rece (aproximativ 45%) de azotat feric $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, care se acidulează cu HNO_3 pînă la trecerea culorii în galben-deschis. Nu trebuie să conțină Cl^-, adică nu trebuie să se tulbure la adaosul de $AgNO_3$ (pe o probă aparte).

1. Dozarea clorurilor în prezența cromatului alcalin drept indicator (Mohr). *Principiul metodei.* Soluția neutră sau slab alcalină a clorurii se titrează cu $AgNO_3$ în prezență de K_2CrO_4 drept indicator. Excesul de $AgNO_3$ cu cromatul va precipita cromatul de argint roșu-cărămiziu și astfel se poate sesiza sfîrșitul reacției. Au loc următoarele reacții:

$$Cl^- + AgNO_3 = AgCl + NO_3^-$$

și

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 + 2KNO_3.$$

În aceste condiții, de fapt, există o precipitare fracționată a unui amestec de doi anioni cu un cation (Ag^+). Pentru a calcula concentrația indicatorului, adică a anionului care formează precipitatul mai solubil, astfel încît cromatul de argint să se formeze numai după ce practic toată clorura a fost precipitată, trebuie să se plece de la solubilitatea celor două precipitate.

Dacă pentru AgCl,

$$S = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1{,}7 \cdot 10^{-10},$$

rezultă că atît timp cît:

$$[Ag^+] \geqslant \frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]},$$

va precipita AgCl. Pentru Ag_2CrO_4,

$$S = [Ag^+]^2 \cdot [CrO^{2-}] = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$$

și deci cromatul de argint se va forma numai cînd:

$$[Ag^+] \geqslant \sqrt{\frac{S_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}.$$

Așadar, $[Ag^+]$ pentru care Ag_2CrO_4 poate precipita depinde într-o măsură hotărîtoare de $[CrO_4^{2-}]$. Dacă se pleacă de la $[Ag^+]$ rezultat din disociația porțiunii dizolvate a clorurii de argint, la punctul de echivalență, atunci în soluție $[Ag^+] = [Cl^-]$, deoarece $AgCl = Ag^+ + Cl^-$ și deci $S = [Ag^+]^2$, de unde:

$$[Ag^+] = \sqrt{S_{AgCl}} = \sqrt{1{,}7 \cdot 10^{-10}} = 1{,}3 \cdot 10^{-5}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru $[Ag^+] = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$, cromatul de argint va precipita pentru :

$$1{,}3 \cdot 10^{-5} = \sqrt{\frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{[CrO_4^{2-}]}}$$

și deci pentru :

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{(1{,}3 \cdot 10^{-5})^2} = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{1.7 \cdot 10^{-10}} = 6{,}47 \cdot 10^{-3}.$$

În concluzie, dacă aproape de punctul de echivalență :

$$[CrO_4^{2-}] = 6{,}47 \cdot 10^{-3},$$

cromatul de argint va precipita numai după precipitarea clorurii, astfel încît în soluție :

$$[Cl^-] = \sqrt{S_{AgCl}},$$

adică după precipitarea clorurii în conformitate cu produsul său de solubilitate în apă și fără exces de ioni de Ag^+.

Dacă se lucrează cu o soluție de K_2CrO_4 5%, și dacă pentru un volum de soluție de 100 ml la sfîrșitul titrării (100 ml = volumul înainte de titrare + volumul soluției cu care se titrează + volumul soluției de indicator) se vor adăuga 2,5 ml indicator, concentrația soluției în CrO_4^{2-} va fi de $6{,}5 \cdot 10^{-3} m$.

Din cauză că reacția :

$$Ag_2CrO_4 + 2\ Cl^- = 2AgCl + CrO_4^{2-}$$

decurge cu viteză redusă la concentrații mici de Cl^-, adică aproape de punctul de echivalență, există totdeauna posibilitatea ca persistența (10—20 s) cromatului de argint să aibă loc înainte de punctul de echivalență, chiar pentru :

$$[CrO_4^{2-}] = 6{,}47 \cdot 10^{-3}.$$

De aceea este mai indicat ca $[CrO_4^{2-}]$ să fie puțin mai redusă.

Pentru a obține o soluție în care :

$$[CrO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3},$$

va trebui să se adauge 1,95 ml soluție 5% K_2CrO_4 pentru 100 ml.

Pentru buna funcționare a indicatorului, soluția trebuie să aibă $pH = 6{,}5 - 10{,}3$, iar în prezența sărurilor de amoniu, NH_4X, să nu aibă $pH > 7{,}2$. Indicatorul trebuie să fie în prealabil neutralizat, sau să se lucreze cu un amestec de 4,2 g K_2CrO_4 + 0,7 g $K_2Cr_2O_7$.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda de lucru. În soluţia neutră a clorurii se adaugă 2 ml soluţie K_2CrO_4 5% pentru 100 ml (la sfîrşitul titrării) şi se titrează cu o soluţie 10^{-1} *n* de $AgNO_3$, picătură cu picătură şi agitînd puternic pînă la apariţia unui precipitat roşu-cărămiziu care nu dispare prin agitare.

În porţiunea de soluţie unde ajunge $AgNO_3$ se formează înainte de sfîrşitul titrării cromatul de argint, însă la agitare el va fi descompus de clorura încă neprecipitată, după reacţia :

$$Ag_2CrO_4 + 2Cl^- = 2AgCl + CrO_4^{2-}.$$

Spre sfîrşitul titrării, cînd valoarea $[Cl^-]$ este mică, viteza acestei reacţii scade mult şi de aceea trebuie să se agite puternic timp mai îndelungat (5—7 s).

Dacă soluţia este acidă se va trata cu bicarbonat de sodiu fără clor (se caută cu $AgNO_3$, după prealabila acidulare cu HNO_3).

Chiar pentru un exces de $NaHCO_3$, *p*H-ul soluţiei nu va trece de 9.

În prezenţa sărurilor de amoniu, alcalinitatea soluţiei nu va trece peste *p*H = 7,2 deoarece astfel se formează amoniac care cu Ag^+ trece în $[Ag(NH_3)_2]^+$ şi în consecinţă se va consuma mai mult $AgNO_3$, respectiv vor fi erori în plus.

Prezenţa cationilor care, cu cromatul, dau cromaţi greu solubili la *p*H = 6 —10 împiedică în mod evident titrarea. În acest caz, soluţia clorurii se tratează cu un mic exces de Na_2CO_3 pentru a precipita carbonatul metalului respectiv, iar în soluţie trece NaCl ; de exemplu $BaCl_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2NaCl$.

Se filtrează într-un balon cotat şi, după spălarea precipitatului, se aduce cu apă la semn. Din soluţia de NaCl astfel obţinută se ia o cotă-parte şi se neutralizează cu HNO_3 după care se titrează în mod obişnuit.

Metoda dă rezultate exacte numai dacă se titrează soluţii mai concentrate de cloruri ($10^{-1} — 5 \cdot 10^{-2}$ *n*).

Întrucît solubilitatea cromatului de argint creşte destul de mult cu temperatura, titrarea se va conduce la temperatura obişnuită.

Dozarea clorurilor în apă. În cazul cînd conţinutul în cloruri nu este prea redus, poate fi folosită metoda Mohr. În acest scop, dacă apa are o reacţie acidă, se va neutraliza cu bicarbonat de sodiu şi apoi se ia 100 ml adăugînd 2 ml soluţie 5% de K_2CrO_4. Se titrează apoi cu o soluţie 10^{-2} *n* de $AgNO_3$ pînă la slab roşu-brun. Pentru sesizarea mai uşoară a sfîrşitului titrării se foloseşte o probă de comparaţie care conţine acelaşi volum de soluţie şi cu un conţinut redus de Cl^-, titrată cu $AgNO_3$, în prezenţa aceleiaşi cantităţi de indicator (volum de soluţie de indicator).

Din volumul de soluţie 10^{-2} *n* de $AgNO_3$ se scade o corecţie, şi anume : 0,16 ml pînă la un consum de $AgNO_3$ de 1 ml şi 0,20 pînă la un consum de 20 ml soluţie $AgNO_3$.

Pentru a se determina corecţia relativă la volumul soluţiei de $AgNO_3$, care se scade din volumul total cu care s-a titrat, se poate proceda în modul următor : se adaugă unui volum de apă, egal cu acela al soluţiei din care

se determină Cl^-, același volum soluție de indicator și se picură din soluția de $AgNO_3$ pînă la apariția unei colorații brun-deschis, persistentă la agitare puternică. Volumul soluției de $AgNO_3$ astfel determinat se va scădea din volumul total cu care se titrează proba analizată.

2. Dozarea clorurilor prin precipitare cu un exces de $AgNO_3$ și retitrarea acestuia cu sulfocianură în prezența alaunului feric (Volhard). *Principiul metodei.* În soluția de clorură se adaugă în exces o soluție titrată de $AgNO_3$, iar excesul de $AgNO_3$ se retitrează cu SCN^- în prezență de ioni Fe^{3+} (alaun sau azotat) ca indicator.

Au loc următoarele reacții :

$$Cl^- + AgNO_3 = AgCl + NO_3^-$$

și

$$SCN^- + AgNO_3 = AgSCN + NO_3^-.$$

După punctul de echivalență are loc și reacția :

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}.$$

Așa după cum se arată mai departe pentru un adaos de indicator (azotat feric 45%) astfel încît $[Fe^{3+}] = 10^{-2}$ (2 ml pentru 100 ml soluție la sfîrșitul titrării) și dacă peste punctul de echivalență se adaugă 0,1% exces dintr-o soluție $10^{-1}\,n$ de SCN^-, ceea ce ar reprezenta $[SCN^-] = 5 \cdot 10^{-5}$, 80% va trece în $FeSCN^{2+}$ și 20% va rămîne ca SCN^-, adică $[SCN^-]$ în soluție $= 10^{-5}$ (v. p. 414).

Deoarece în suspensie se află precipitatul de AgCl, prin dizolvarea și disocierea căruia se obține în soluție $[Ag^+] = \sqrt{S_{AgCl}} = \sqrt{1{,}7 \cdot 10^{-10}} = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$, rezultă că produsul de solubilitate al sulfocianurii de argint se va putea realiza, deoarece $[SCN^-] \cdot [Ag^+] = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$, iar pentru AgSCN, $S = 1{,}2 \cdot 10^{-12}$. În consecință, în aceste condiții (chiar pentru 0,1% exces de SCN^-) va avea loc reacția :

$$SCN^- + Ag^+ = AgSCN \qquad (KSCN + AgCl = AgSCN + KCl)$$

și de aceea echilibrul :

$$FeSCN^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^-$$

se va deplasa spre dreapta prin disociația ionilor $FeSCN^{2+}$, respectiv culoarea roză a soluției datorită acestor ioni va slăbi sau va dispărea, ceea ce atrage după sine un nou consum de sulfocianură, adică titrarea va fi însoțită de erori în minus (pentru Cl^-).

Astfel, din cauza formării AgSCN echilibrul reacției de disociere a $FeSCN^{2+}$ se deplasează spre dreapta și în același timp, din cauza micșorării concentrației ionilor Ag^+, se deplasează spre dreapta și echilibrul

$$(AgCl)_s \rightleftharpoons (AgCl)_l = Ag^+ + Cl^-.$$

Drept consecinţă AgCl se va dizolva.

În fond, după punctul de echivalenţă, cînd în soluţie există ioni SCN^-, de la excesul de SCN^- şi ioni, Cl^- se pune problema precipitării fracţionate a acestor ioni, cu ionii de Ag^+ prezenţi de asemenea în soluţie.

Reacţia :

$$FeSCN^{2+} + Ag^+ = AgSCN + Fe^{3+}$$

se petrece cu viteză destul de redusă deoarece şi reacţia :

$$(AgCl)_s \rightleftharpoons (AgCl)_l = Ag^+ + Cl^-$$

se petrece cu viteza redusă, respectiv pentru că viteza de dizolvare a clorurii de argint, ca de altfel a tuturor precipitatelor, este redusă. Decolorarea indicatorului nu este deci instantanee.

Pentru menţinerea virajului indicatorului va trebui să se adauge o nouă cantitate de SCN^-, menţinîndu-se concentraţia în SCN^- la 10^{-5} *m*.

Rezultă deci că reacţia $AgCl + SCN^- = AgSCN + Ag^+$ va avea loc pînă cînd

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgSCN}}{[SCN^-]} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-12}}{10^{-5}} = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$$

($10^{-5} = [SCN^-]$ pentru 0,1 % exces şi pentru $[Fe^{3+}] = 10^{-2}$).

Cînd :

$$[Ag^+] = 1{,}2 \cdot 10^{-7},$$

$$[Cl^-] = \frac{S_{AgCl}}{1{,}2 \cdot 10^{-7}} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10}}{1{,}2 \cdot 10^{-7}} = 1{,}42 \cdot 10^{-3}.$$

Aşadar abia cînd $[Cl^-] = 1{,}42 \cdot 10^{-3}$, virajul indicatorului va fi persistent.

Pentru a calcula eroarea de titrare a clorurilor după metoda Volhard, fără izolarea precipitatului, în formula erorii de titrare se va lua $a = 1{,}42 \cdot 10^{-3}$. Admiţînd $V_1 = 50$ ml, $V_2 = 75$ ml, $c_{Cl^-} = 10^{-1}$,

$$E.T. = -100 \frac{V_2(a^2 - S_{AgCl})}{V_1 \cdot a \cdot c_{Cl^-}} =$$

$$= -100 \frac{75[(1{,}42 \cdot 10^{-3})^2 - 1{,}7 \cdot 10^{-10}}{50 \cdot 1{,}42 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}} = -2{,}15\,\%.$$

Evident, cu această eroare mare se titrează numai dacă se ajunge la virajul persistent timp mai îndelungat al indicatorului (2—3 min). Aceasta este eroarea de titrare pentru 0,1 % exces de SCN^- (indicatorul portocaliu — slab-roz). Pentru 1 % exces de SCN^-, deci pînă la roz-clar, concentraţia de SCN^- rămasă după ce reacţia $Fe^{3+} + SCN^-, \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$

a avut loc va fi de $1{,}68 \cdot 10^{-4}$, corespunzătoare unui randament de 66 % al acestei reacții, pentru o concentrație de $4{,}98 \cdot 10^{-4} m$ a sulfocianurii adăugate în exces(v. p. 414). În aceste condiții reacția :

$$AgCl + SCN^- = AgSCN + Cl^-$$

va avea loc pînă cînd :

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgSCN}}{[SCN^-]} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-12}}{1{,}68 \cdot 10^{-4}} = 7{,}14 \cdot 10^{-9}$$

și cînd :

$$[Cl^-] = \frac{S_{AgCl}}{[Ag^+]} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10}}{7{,}14 \cdot 10^{-9}} = 2{,}38 \cdot 10^{-2},$$

ceea ce ar corespunde unei erori de aproximativ —40 %.

Rezultă astfel că pentru un exces de 0,1 %, respectiv 1 %, SCN $10^{-1} m$, la menținerea aceleiași intensități a coloratiei roșii, corespunde eroarea de —2,15 %, respectiv —40 %. În acest mod trebuie să se înțeleagă eroarea de titrare în cazul de față.

Modul de lucru. În soluția de clorură, acidulată cu acid azotic (0,3—0,5 *m*) se adaugă un exces dintr-o soluție titrată de $AgNO_3$ și 1—2 ml alaun feric sau 1,5—2,5 ml azotat feric (pentru 100 ml) și se titrează agitîndu-se puternic cu o soluție de KSCN sau NH_4SCN pînă la slab-roz-persistent 5—10 s.

Pentru înlăturarea decolorării soluției din cauza prezenței precipitatului de AgCl, precipitarea se face într-un balon cotat după care se aduce cu apă la semn, iar după depunerea precipitatului se filtrează într-un vas printr-un filtru uscat. Se îndepărtează primii 10—15 ml, iar din filtrat se ia o cotă-parte în care se dozează excesul de $AgNO_3$ cu sulfocianură în prezență de Fe^{3+}.

În acest caz, titrarea va fi însoțită de erori pînă la + 1 %, deoarece precipitatul AgCl reține prin adsorbție cantități însemnate de ioni de Ag^+ care nu se vor regăsi la titrarea cu SCN^-. Titrarea va fi mai exactă dacă, după adaosul de $AgNO_3$, precipitatul de AgCl se va filtra și se va spăla bine cu apă acidulată cu HNO_3.

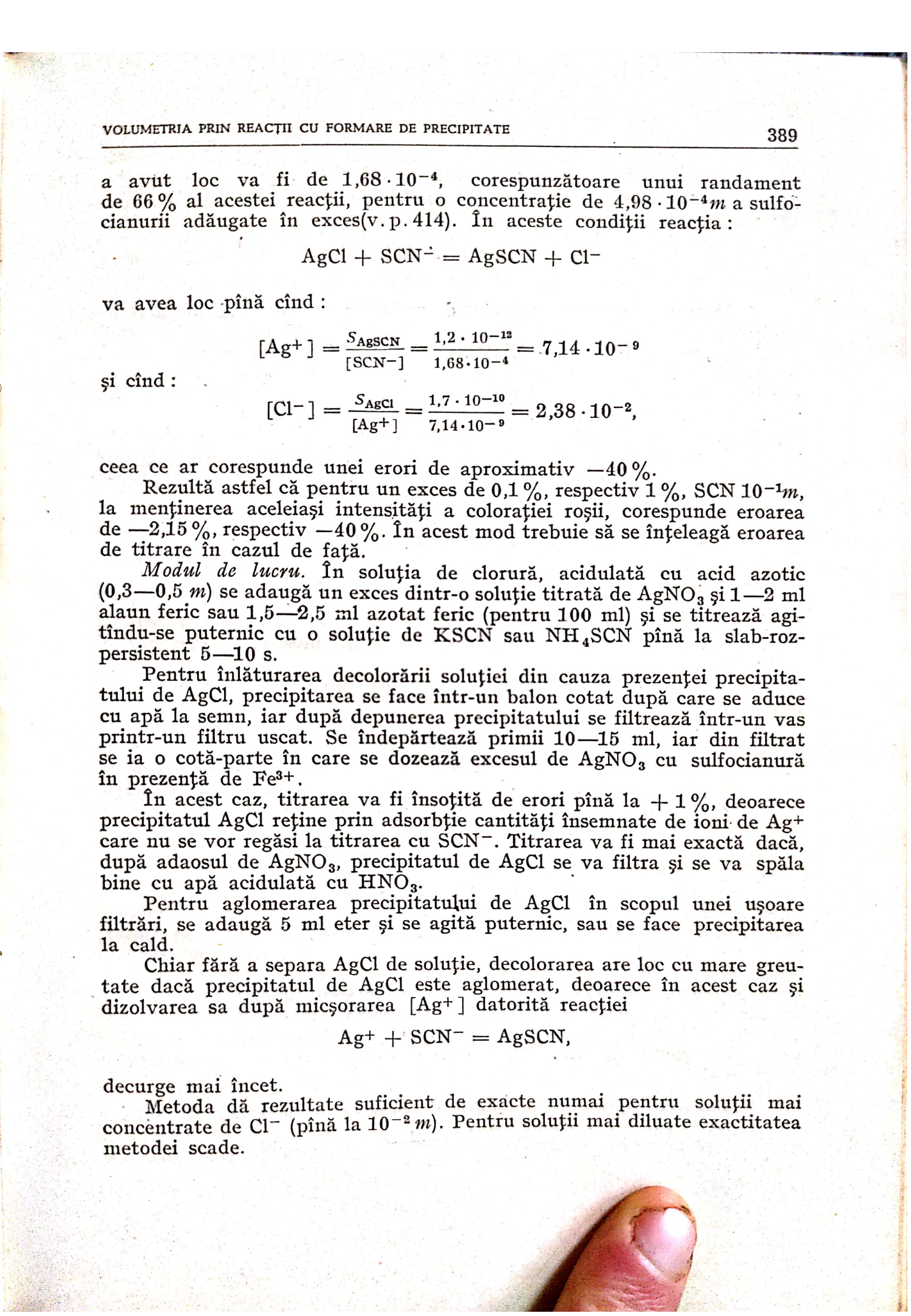
Pentru aglomerarea precipitatului de AgCl în scopul unei ușoare filtrări, se adaugă 5 ml eter și se agită puternic, sau se face precipitarea la cald.

Chiar fără a separa AgCl de soluție, decolorarea are loc cu mare greutate dacă precipitatul de AgCl este aglomerat, deoarece în acest caz și dizolvarea sa după micșorarea $[Ag^+]$ datorită reacției

$$Ag^+ + SCN^- = AgSCN,$$

decurge mai încet.

Metoda dă rezultate suficient de exacte numai pentru soluții mai concentrate de Cl^- (pînă la $10^{-2} m$). Pentru soluții mai diluate exactitatea metodei scade.



Dacă s-au folosit n_1 ml $AgNO_3$ $10^{-1}\,n$ cu factorul F_1 și n_2 ml KSCN $10^{-1}\,n$ cu factorul F_2, atunci $n_1F_1 - n_2F_2 = n$ ml $AgNO_3$ $10^{-1}\,n$ pentru Cl^- din proba analizată și deci:

$$g\ Cl^- = \frac{n \cdot 3{,}5457}{1\,000}.$$

3. Dozarea clorurilor cu azotat de argint în prezența indicatorului de adsorbție. În soluția neutră sau neutralizată cu bicarbonat de sodiu, se adaugă, pentru 10 ml, 2—3 picături soluție 0,2 % de fluoresceină în alcool, sau soluție 0,2 % de uranină (fluoresceină, sare de sodiu) și se titrează cu o soluție de $AgNO_3$, agitînd puternic aproape de punctul de echivalență pînă cînd precipitatul de AgCl se colorează brusc în roșu.

Titrarea se poate efectua și în prezența unui coloid protector, și anume pentru 25 ml soluție se adaugă 5 ml soluție 2 % de dextrină. În acest caz apariția colorației roșii se observă în toată masa lichidului. Metoda dă rezultate exacte pînă la concentrații de $5 \cdot 10^{-3}\,n$.

În prezența alcoolului se pot titra soluții pînă la $1{,}25 \cdot 10^{-3}\,n$.

Titrarea clorurilor metalelor grele după această metodă este însoțită de erori în plus, deoarece precipitatul de AgCl se colorează numai după punctul de echivalență și pentru un exces mai apreciabil de Ag^+. Cauza este adsorbția puternică a ionilor metalului polivalent, astfel încît ionii de Ag^+ vor putea fi adsorbiți într-o cantitate suficientă pentru a aduce schimbarea de culoare a indicatorului numai la concentrații mai mari.

Ca indicator de adsorbție se poate folosi galbenul-metanil, albastrul-brom-fenol, diclor-fluoresceina, albastrul-difenil-amină etc. (v. tabela 80).

Titrarea clorurilor în prezența albastrului-difenil-amină se face în soluție acidă. Indicatorul se prepară adăugînd 1 ml soluție $10^{-1}\,n$ de $K_2Cr_2O_7$ la un volum de 10 ml H_2SO_4 $5n$, care conține trei picături din soluția 1 % de difenil-amină în H_2SO_4 conc. Totul se adaugă apoi în soluția de clorură. Se titrează apoi cu o soluție de $AgNO_3$ agitînd puternic, mai ales spre sfîrșitul titrării.

La punctul de echivalență precipitatul de AgCl se colorează în albastru, iar soluția în verde-albăstrui.

În prezența albastrului-brom-fenol (3—5 picături din sarea de sodiu în soluție apoasă 0,1 %), se titrează în soluție de acid acetic care se adaugă pînă cînd indicatorul trece în galben (pH ≈ 3). Se titrează apoi cu $AgNO_3$ pînă cînd precipitatul de AgCl se colorează brusc în albastru-verzui sau în albastru.

În prezența galbenului-metanil (sarea de sodiu a acidului *m*-amino-benzen-azo-difenil-amino-sulfonic, 3—5 picături dintr-o soluție 0,2 % pentru 25—100 ml soluție), se pot titra cu $AgNO_3$ soluțiile clorurilor metalelor grele. La punctul de echivalență precipitatul de AgCl se colorează brusc în roz-slab.

4. Dozarea clorurilor cu iodură de potasiu în prezență de amidon și iod (W. Piltz). *Principiul metodei.* Clorura prezentă în substanța de analizat se precipită ca AgCl, care după dizolvare în amoniac (AgCl +

$+ 2NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$) se reprecipită cu H_2SO_4 ($[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + AgCl$). Precipitatul fin (fără filtrare) se titrează cu KJ, după reacția: $AgCl + J^- = AgJ + Cl^-$ în prezență de amidon și iod. După ce toată clorura de argint a fost trecută în iodură de argint, excesul de KJ (J^-) cu amidonul și iodul dă compusul albastru $[(C_6H_{10}O_5)_4J]_4JK$.

Reacția $AgCl + J^- = AgJ + Cl^-$ are loc, deoarece solubilitatea AgJ este mult mai mică decît a AgCl.

$$\frac{S_{AgJ}}{S_{AgCl}} = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-16}}{1{,}7 \cdot 10^{-10}} = 5 \cdot 10^{-6}.$$

Modul de lucru. Clorura prezentă în substanța de analizat se precipită cu un mare exces de $AgNO_3$ 1*n* în mediu acid de H_2SO_4 la roșu față de roșu de Congo ($pH > 5{,}2$). După o fierbere ușoară, se răcește cît mai bine (aproape de 0°), se filtrează printr-o placă poroasă de sticlă (G_4), în prealabil spălată cu amoniac și apă, apoi final cu HNO_3 1%. Se acoperă precipitatul cu soluția de amoniac 1 : 1, se trage ușor la trompă pentru dizolvarea precipitatului și se spală bine cu apă. Soluția obținută se transvazează în flaconul de titrare, se acidulează cu H_2SO_4 50%, se adaugă 2 ml soluție 1% de amidon și 1 ml soluție de iod (0,5 g iod în 500 ml C_6H_5Cl proaspăt distilat), apoi se titrează cu KJ pînă ce culoarea trece de la roz la violet-albastru. Se agită puternic astfel încît soluția de iod în monoclor-benzen să fie dispersată în toată masa lichidului.

Se poate adăuga și un exces dintr-o soluție titrată de KJ care se retitrează cu $AgNO_3$.

Virajul indicatorului după această metodă este deosebit de net, metoda este deci precisă și se poate folosi pentru dozarea cantităților mici de cloruri (dozarea clorului din substanțele organice, evident după dezagregarea lor). În acest caz, se titrează cu soluție 10^{-2} *n* de KJ (respectiv cu $AgNO_3$ 10^{-2} *n*).

Se recomandă ca în timp ce se lucrează cu precipitatul de AgCl să se evite lumina solară directă.

5. Dozarea bromurilor în prezența indicatorului cromat alcalin (Mohr). *Principiul metodei* este exact același ca și pentru dozarea clorurilor, dar deoarece pentru AgBr $S = 3{,}3 \cdot 10^{-13}$, deci AgBr este mai greu solubilă decît AgCl, concentrația indicatorului va fi diferită.

Folosind aceeași metodă de calcul, la echivalență:

$$[Ag^+] = [Br^-] \text{ și deci } [Ag^+] = \sqrt{S_{AgBr}} = \sqrt{3{,}3 \cdot 10^{-13}} = 5{,}74 \cdot 10^{-7}$$

și din:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{S_{Ar_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}$$

rezultă:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{S_{Ag_2CrO_4}}{(5{,}74 \cdot 10^{-7})^2} = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{3{,}3 \cdot 10^{-13}} = 3{,}33.$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se adaugă aceeaşi concentraţie de K_2CrO_4 ca în cazul titrării Cl^-, adică $6{,}47 \cdot 10^{-3}\ m$ (2,5 ml soluţie 5 % K_2CrO_4 la 100 ml), atunci :

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{6{,}47 \cdot 10^{-3}}} = 1{,}3 \cdot 10^{-5},$$

ceea ce reprezintă o eroare calculată de +0,02 % raportată la o concentraţie iniţială de $10^{-1}\ n$ de Br^- (volumul este dublu).

În concluzie, modul de lucru va fi cu totul identic ca şi pentru dozarea Cl^-.

Din cauza puternicei adsorbţii a ionilor de Ag^+ la suprafaţa precipitatului de AgBr, după punctul de echivalenţă, excesul de Ag^+ va fi în mare parte adsorbit, astfel încît precipitatul de Ag_2CrO_4 va apărea mai tîrziu decît indică calculul.

Din aceste motive, dozarea bromurilor după această metodă este însoţită de erori pînă la +0,9 % pentru concentraţii iniţiale de Br^- de $10^{-1}\ n$ şi dacă se titrează cu $AgNO_3$ $10^{-1}\ n$.

6. Dozarea bromurilor după metcda Volhard. *Principiul metodei* este cu totul identic cu acela de la dozarea clorurilor. Pentru un exces de 0,1 % SCN^- $10^{-1}\ n$ la titrarea clorurilor, concentraţia de SCN^- în soluţie va fi $10^{-5} m$. Deoarece pentru AgBr $S = 3{,}3 \cdot 10^{-13}$, rezultă că la punctul şi după punctul de echivalenţă $[Ag^+]_{AgBr} = \sqrt{S_{AgBr}} = \sqrt{3{,}3 \cdot 10^{-13}} = 5{,}74 \cdot 10^{-7}$ şi deci produsul de solubilitate al sulfocianurii de argint ($S = 1{,}2 \cdot 10^{-12}$) se poate realiza, pentru că $[Ag^+] \cdot [SCN^-] = 5{,}47 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-5} = 5{,}74 \cdot 10^{-12}$.

Rezultă deci că şi în acest caz (pentru 0,1 % exces de SCN^-, cînd $[SCN^-] = 10^{-5}$, adică numai 20 % din $5 \cdot 10^{-5}$ rămîne ca atare în echilibru cu $FeSCN^{2+}$) are loc reacţia :

$$SCN^- + Ag^+ = AgSCN$$

şi deci atît echilibrul $(AgBr)_s \rightleftharpoons (AgBr)_l = Ag^+ + Br^-$, cît şi echilibrul $FeSCN^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^-$ se va deplasa spre dreapta. Echilibrul $FeSCN^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^-$ se va desplasa spre dreapta pînă cînd $[SCN^-] \cdot [Ag^+] \leqslant S_{AgSCN}$, deci pînă cînd :

$$[SCN^-] = \frac{S_{AgSCN}}{[Ag^+]}.$$

În concluzie, reacţia :

$$FeSCN^{2+} + AgBr = FeBr^{2+} + AgSCN$$

va avea loc pînă cînd, de pe urma solubilizării bromurii de argint, $[Br^-]$ va creşte suficient pentru ca $[Ag^+]$ să fie suficient de redus, astfel încît să nu se poată forma AgSCN, deci pînă cînd :

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgSCN}}{[SCN^-]} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-12}}{10^{-5}} = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$$

Scanned with OKEN Scanner

și cînd :

$$[Br^-] = \frac{S_{AgBr}}{[Ag^+]} = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{1{,}2 \cdot 10^{-7}} = 2{,}75 \cdot 10^{-6}.$$

Dacă inițial :

$$[Br^-] = 10^{-1},\ [Br^-]_{\text{rămasă în sol}} = 2{,}75 \cdot 10^{-6},$$

față de $5{,}74 \cdot 10^{-7}$, dacă nu ar fi avut loc reacția :

$$FeSCN^{2+} + AgBr = AgSCN + Fe^{3+} + Br^-$$

Eroarea va fi de $-5{,}5 \cdot 10^{-3}$% (volumul este dublu), deci practic inexistentă.

Pentru un exces de 1 % soluție 10^{-1} *n* de SCN^-, concentrația de SCN^- rămasă va fi de $1{,}68 \cdot 10^{-4}$, corespunzătoare unui randament de 66 % al reacției $Fe^{3+} + SCN^-$, pentru $[SCN^-]_{\text{adăugată în exces}} = 4{,}98 \cdot 10^{-4}$. În aceste condiții, reacția $AgBr + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN + Br^-$ va avea loc pînă cînd :

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgSCN}}{[SCN^-]} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-12}}{1{,}68 \cdot 10^{-4}} = 7{,}14 \cdot 10^{-9},$$

cînd :

$$[Br^-] = \frac{S_{AgBr}}{[Ag^+]} = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{7{,}14 \cdot 10^{-9}} = 4{,}62 \cdot 10^{-5},$$

adică o eroare de $-9{,}24 \cdot 10^{-2}$% (volumul este dublu).

În concluzie, eroarea de titrare va fi foarte mică dacă se titrează cu o soluție 10^{-1} *n* de SCN^-. Dacă se ține seama de viteza extrem de redusă a reacției $FeSCN^{2+} + AgBr = FeBr^{2+} + AgSCN$, atît din cauza solubilității scăzute a precipitatului de AgBr (viteza de deplasare spre dreapta a echilibrului $(AgBr)_s \rightleftharpoons (AgBr)_l = Ag^+ + Br^-$ este extrem de scăzută), cît și din cauza concentrațiilor foarte mici ale ionilor care participă la reacție, se poate trage următoarea concluzie verificată și de experiență : titrarea excesului de $AgNO_3$ cu SCN^-, cu indicator Fe^{3+} în prezența AgBr, se poate conduce fără separarea pecipitatului, cu o exactitate care practic nu depinde de reacția de solubilizare ra AgBr de către excesul de SCN^-.

Modul de lucru va fi identic cu acela de la dozarea clorurii, însă practic nu este necesară separarea precipitatului de AgBr, din motivele arătate mai sus.

Modul de calcul al cantității de bromură va fi identic cu acela de la calculul cantității de clorură, înlocuindu-se doar greutatea echivalentă a Cl^- cu aceea a Br^- (în acest caz greutățile atomice).

7. Dozarea bromurilor cu azotat de argint în prezența indicatorului de adsorbție. Ca indicator de adsorbție se poate folosi fluoresceina, exact în aceleași condiții ca și pentru cloruri.

Eozina, respectiv sarea de sodiu, 2—5 picături în soluție apoasă 0,5 %, se poate folosi de asemenea pentru dozarea bromurilor. În acest caz soluția trebuie să fie acidă (pînă la cel mult 10^{-1} *n*, cu HNO_3). Se titrează apoi

Scanned with OKEN Scanner

cu $AgNO_3$, pînă cînd precipitatul de AgBr se colorează brusc în roşu. Se poate lucra în prezenţa coloidului protector (5 ml soluţie 2% dextrină, pentru 25 ml soluţie); în acest caz la punctul de echivalenţă se colorează în roşu tot lichidul (suspensia precipitatului).

Metoda dă rezultate exacte chiar la titrarea soluţiilor 10^{-3} n de Br^-. Pentru soluţii mai diluate ($5 \cdot 10^{-4}$ n) eroarea ajunge pînă la 1%.

Ca indicator de adsorbţie se poate folosi şi roşu-clor-fenol (soluţie 0,2% în alcool) sau roşu de Congo (soluţie apoasă 0,1%). Soluţia bromurii se va alcaliniza slab în acest caz ($pH \approx 8$) înainte de titrarea cu $AgNO_3$. La punctul de echivalenţă, precipitatul de AgBr se va colora în roz în cazul folosirii acestor doi indicatori.

8. Dozarea iodurilor după metoda Volhard. *Principiul metodei* este acelaşi ca şi pentru dozarea clorurilor şi bromurilor. Deoarece solubilitatea iodurii de argint este foarte redusă, $S_{AgJ} = 8{,}5 \cdot 10^{-17}$, deci $[Ag^+] = \sqrt{S_{AgJ}} = \sqrt{8{,}5 \cdot 10^{-17}} = 9{,}22 \cdot 10^{-9}$, pentru un exces de 0,1% SCN^-, $[SCN^-]$ rămasă în soluţie va fi insuficientă pentru realizarea produsului de solubilitate al sulfocianurii de argint. Într-adevăr, pentru 0,1% exces de SCN^-, $[SCN^-] = 10^{-5}$ (v. p. 414) şi deci $9{,}22 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-5} = 9{,}22 \cdot 10^{-14} < S_{AgSCN}$ ($S_{AgSCN} = 1{,}2 \cdot 10^{-12}$). Pentru 1% exces de SCN^-, $[SCN^-] = 1{,}68 \cdot 10^{-4}$ (v. p. 414) şi $9{,}22 \cdot 10^{-9} \cdot 1{,}68 \cdot 10^{-4} = 1{,}55 \cdot 10^{-12}$, adică practic identic cu $1{,}20 \cdot 10^{-12}$ În concluzie, culoarea slab-roză a soluţiei, datorită cationilor $FeSCN^{2+}$ nu va dispărea nici nu va slăbi în cazul titrării excesului de $AgNO_3$ cu SCN^- în prezenţă de indicator Fe^{3+} şi în prezenţă de AgJ.

De asemenea, excesul de $AgNO_3$ se va titra cu sulfocianură agitînd foarte puternic şi, din acelaşi motiv, soluţia de indicator (soluţia de sare ferică) se va adăuga numai după precipitarea iodurii cu soluţia de $AgNO_3$.

Modul de lucru este identic cu acela de la dozarea clorurii şi bromurii, dar deoarece precipitatul de AgJ are o mare putere de adsorbţie, mai mare decît AgCl şi AgBr, soluţia de $AgNO_3$ se va adăuga cu încetul şi agitînd cît se poate de puternic pentru ca ionii de J^- adsorbiţi de AgJ să poată reacţiona cu Ag^+.

Modul de calcul este identic cu acela de la dozarea clorurilor prin metoda Volhard; se va înlocui greutatea echivalentă a Cl^- cu aceea a J^-.

9. Dozarea iodurilor cu azotat de argint în prezenţa indicatorului de adsorbţie. Iodurile se pot titra cu $AgNO_3$ în prezenţa fluoresceinei în aceleaşi condiţii ca şi clorurile şi în prezenţa eozinei în aceleaşi condiţii ca şi bromurile.

Ca indicator de adsorbţie se poate folosi şi diiod-fluoresceina şi dimetil-diiod-fluoresceina (1 ml dintr-o soluţie 1% în apă a sării de sodiu pentru 25 ml soluţie de iodură).

Soluţia iodurii va fi neutră şi la punctul de echivalenţă precipitatul de AgJ se va colora în roşu-albăstrui.

Ca indicator de adsorbţie se poate folosi şi *p*-etoxi-crisoidina (3—5 picături dintr-o soluţie alcoolică 0,1%). Soluţia neutră a iodurii se va titra pînă cînd precipitatul va trece de la culoarea galbenă la culoarea roşie ca zmeura.

Scanned with OKEN Scanner

10. Dozarea iodurilor în amestec cu cloruri și în prezența indicatorului de adsorbție. Se titrează într-o probă separată iodura cu $AgNO_3$ în soluție neutră, în prezența dimetil-diiod-fluoresceinei (2—5 picături dintr-o soluție apoasă 1 % a sării de sodiu). La punctul de echivalență, precipitatul de AgJ se colorează în roșu albăstrui : soluția nu va fi mai diluată decît $2 \cdot 10^{-2}\, n$ în iodură. În general, atît pentru soluții mai concentrate de iodură ($10^{-1}\, n$) cît și pentru acelea mai diluate (pînă la $2 \cdot 10^{-2}\, n$), sfîrșitul titrării se sesizează după punctul de echivalență și, în consecință, metoda dă erori în plus (în prezența clorurii) pînă la +0,9 %.

Pe o altă probă se titrează în prezența fluoresceinei (soluție neutră) clorura + iodura.

Dacă pentru titrarea iodură + clorură s-au folosit n_2 ml soluție $AgNO_3$ și pentru titrarea aceluiași volum de soluție pentru iodură n_1 ml, atunci $n_2 - n_1 = n$ ml soluție $AgNO_3$ pentru precipitarea clorurii.

O altă metodă pentru dozarea iodurii dintr-o soluție în care se găsește și clorură este aceea în care soluția slab alcalinizată cu carbonat de amoniu (2,5 ml soluție 0,5 *m* pentru 100—200 ml lichid) se titrează cu $AgNO_3$ în prezența eozinei. La punctul de echivalență, precipitatul de AgJ se colorează în violet-purpuriu. În acest mod se pot titra iodurile în soluții foarte diluate (pînă la $10^{-3}\, n$) și în prezența unor cantități mari de clorură (de 10 ori mai multă clorură decît iodură).

11. Dozarea iodurilor în prezența iod-amidonului ca indicator. *Principiul metodei.* În soluție apoasă, iodul dă naștere unei reacții reversibile de dismutație de forma :

$$3J_2 + 3H_2O \rightleftharpoons JO^- + 5J^- + 6H^+$$

pentru care :

$$K = \frac{[JO_3^-] \cdot [J^-]^5 \cdot [H^+]^6}{[J_2]^3} = 3{,}8 \cdot 10^{-49} \text{ (la 18°C).}$$

Adăugînd o soluție de Ag^+ la soluția apoasă de iod colorată cu amidon, culoarea albastră va dispărea, deoarece din cauza reacției $J^- + Ag^+ = AgJ$, concentrația în J^- se va micșora și astfel, din cauza deplasării spre dreapta a echilibrului reacției de dismutație a iodului în apă, concentrația iodului va ajunge sub limita de recunoaștere cu amidon.

Dacă în soluția de iodură se adaugă o soluție apoasă de iod, echilibrul de dismutație al iodului va fi deplasat practic total spre stînga din cauza prezenței iodurii. Numai la punctul de echivalență, cînd $[J^-]$ va fi extrem de redusă, iodul se va putea dismuta, iar excesul de Ag^+ va face să scadă din nou $[J^-]$ și astfel, din cauza deplasării spre dreapta a echilibrului reacției de dismutație, concentrația iodului va scădea pînă la decolorarea soluției, adică a indicatorului.

Modul de lucru. În soluția de iodură neutră sau slab acidulată cu acid sulfuric, se adaugă 2—5 ml soluție 0,2% de amidon și apoi în picături o soluție alcoolică diluată de iod pînă la albastru-slab-persistent.

Scanned with OKEN Scanner

În locul unei soluţii alcoolice de iod se poate adăuga o picătură dintr-o soluţie de KJO_3 sau $NaJO_3$. Are loc următoarea reacţie în prezenţa ionilor de H^+:

$$JO_3^- + 5J^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3J_2 + 3H_2O.$$

Se titrează apoi agitînd puternic cu o soluţie de $AgNO_3$ pînă cînd coloraţia albastră a precipitatului trece în galben.

Dacă se adaugă mai multă soluţie de amidon, atunci acesta va juca rolul şi de coloid de protecţie şi schimbarea culorii din albastru în galben (culoarea iodurii de argint) se va putea observa în soluţie.

Metoda poate fi folosită pentru titrarea soluţiilor diluate de ioduri pînă la $10^{-3}n$, cînd eroarea este de aproximativ —0,5 %. Pentru soluţii mai concentrate de iodură ($10^{-1}n$ — $10^{-2}n$) eroarea este de aproximativ —0,3%.

Eroarea de titrare pentru o anumită $[H^+]$ va fi cu atît mai mare (în minus), cu cît soluţia de iodură care se titrează va fi mai diluată, deoarece cu atît echilibrul reacţiei de dismutaţie a iodului va fi mai mult deplasat spre dreapta, adică în acest caz scăderea concentraţiei în J_2 va putea avea loc încă înainte de punctul de echivalenţă şi cu atît mai devreme, cu cît $[J^-]$ va fi mai mică.

De asemenea cu cît pH-ul soluţiei va fi mai mare, deci mai sărac în ioni de H^+, respectiv mai bogat în ioni OH^-, cu atît echilibrul acestei reacţii va fi mai deplasat spre dreapta şi deci decolorarea soluţiei va avea loc chiar cînd $[J^-]$ va fi mai mare. Soluţia nu poate fi prea alcalină, deoarece în acest caz din cauza reacţiei $H^+ + OH^- = H_2O$, echilibrul în reacţia de dismutaţia a iodului va putea fi deplasat spre dreapta atît de mult, încît decolorarea soluţiei să aibă loc chiar fără adaosul soluţiei de $AgNO_3$.

12. Dozarea iodurilor cu azotat de argint în prezenţa indicatorului redox. *Principiul metodei.* Dacă în soluţia de J^- se adaugă puţin iod, ia naştere un sistem redox $J_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2J^-$, al cărui potenţial:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{[J_2]}{[J^-]^2}$$

se va modifica o dată cu scăderea concentraţiei anionilor J^- prin titrarea cu $AgNO_3$. La punctul de echivalenţă va avea loc o variaţie puternică a potenţialului, deoarece şi $[J^-]$ variază mult. Valoarea potenţialului la punctul de echivalenţă va depinde de raportul $\frac{[J_2]}{[J^-]^2}$, respectiv de concentraţia în iod şi în anion iod. Concentraţia în J^- la punctul de echivalenţă va fi dată de produsul de solubilitate al iodurii de argint, pentru care $S = 8{,}5 \cdot 10^{-17}$ şi deci $[J^-] = \sqrt{S_{AgJ}} = \sqrt{8{,}5 \cdot 10^{-17}} = 9{,}22 \cdot 10^{-9}$.

Pentru ca echilibrul în reacţia $3J_2 + 3H_2O \rightleftharpoons JO_3^- + 5J^- + 6H^+$ să fie cît mai mult deplasat spre stînga, se lucrează în soluţii acide, la pH = = 2—3. Altfel, ar putea surveni erori din cauza reacţiei dintre anioniiJ$^-$

rezultați din dismutația iodului și Ag^+, mai ales aproape de punctul de echivalență cînd $[J^-]$ este mică.

Se presupune că se adaugă atîta iod, încît la punctul de echivalență $[J_2] = 10^{-5}$ (aproximativ 1 ml soluție saturată de iod la 15°C ($2{,}75 \cdot 10^{-2}$%) pentru 100 ml soluție la sfîrșitul titrării) și cum pentru sistemul $J_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2J^-$, $E_0 = 0{,}62$ V, rezultă că la punctul de echivalență :

$$E = 0{,}62 + 0{,}029 \lg \frac{10^{-5}}{(9{,}22 \cdot 10^{-9})^2} =$$

$$= 0{,}62 + 0{,}029 \lg 1{,}18 \cdot 10^{11} = 0{,}62 + 0{,}32 = 0{,}94 \text{ V}.$$

Se va alege un indicator care să-și schimbe culoarea la un potențial cît mai aproape de 0,94 V, deci la potențialul de echivalență.

Modul de lucru. Soluția de iodură se acidulează cu H_2SO_4 pînă la pH $\approx 2{,}5$. Se adaugă apoi pentru 100 ml lichid la punctul de echivalență 1 ml soluție saturată de iod (se ține în întuneric) și se titrează cu $AgNO_3$, agitînd puternic în prezența *o*-dianisidinei ($E_0 = 0{,}85$ V) pînă la apariția unei colorații roșii, sau în prezența acidului difenil-*p*-amino-sulfonic ($E_0 = 0{,}85$ V), pînă la apariția unei colorații roșii.

Pentru calculul cantității de iodură se folosește ecuația

$$J^- + Ag^+ = AgJ.$$

13. Dozarea iodurilor în prezența clorurilor și bromurilor ; indicator iod-amidonul. *Principiul metodei.* Dintr-o soluție în care se găsește Cl^-, Br^- și J^-, Ag^+ va precipita la început iodura de argint, apoi bromura și la urmă clorura.

Problema care se pune este aceea a găsirii unui sau mai multor indicatori cu ajutorul cărora să se poată sesiza sfîrșitul titrării iodurii și apoi a bromurii.

În cazul unui asemenea amestec de halogenuri, sfîrșitul titrării iodurii se poate sesiza cu ajutorul iod-amidonului drept indicator. Principiul metodei pentru dozarea iodurilor este expus la p. 395.

Întrucît J^- se găsește în prezența Br^-, încă înainte de punctul de echivalență, la titrarea $J^- + Ag^+ = AgJ$, va începe să precipite AgBr (v. tabela 79).

Deplasarea spre stînga a echilibrului $3J_2 + 3H_2O \rightleftharpoons JO_3^- + 5J^- + 6H^+$ corespunde unei concentrații foarte mici a ionilor J^-. În acest caz echilibrul va fi modificat, respectiv deplasat spre dreapta, chiar pentru variații mici ale concentrațiilor de J^- și astfel decolorarea soluției poate corespunde unei titrări incomplete (înaintea punctului de echivalență).

Dacă de la început echilibrul reacției este deplasat mai mult spre dreapta, și anume în mediu slab alcalin, atunci concentrația anionului iod rezultat din această reacție va fi mai mare și echilibrul nu va putea fi modificat decît datorită variațiilor unor concentrații mai mari de J^- (care se titrează). Cu alte cuvinte, în acest caz concentrația redusă de J^- care rămîne netitrată ($[J^-] = 5 \cdot 10^{-5}$, pentru 99,9 % KJ de concentrație inițială 10^{-1} *n*) în momentul în care începe să precipite AgBr nu poate modifica sensibil echilibrul reacției de dismutație.

Pentru ca în prezenţa bromurii şi clorurii decolorarea să nu aibă loc mult înaintea punctului de echivalenţă al titrării iodurii, soluţia se alcalinizează cu carbonat de amoniu.

Modul de lucru. În soluţia de iodură, bromură şi clorură se adaugă 1—2 picături dintr-o soluţie 10^{-1} *n* de KJO_3 şi se acidulează slab (cîteva picături) cu o soluţie 4*n* de H_2SO_4. Se adaugă apoi 2—3 ml dintr-o soluţie 0,2% de amidon şi 5—10 ml dintr-o soluţie 2 *m* de $(NH_4)_2CO_3$ şi se titrează apoi cu soluţia de $AgNO_3$, agitînd puternic pînă cînd precipitatul de AgJ devine galben.

Eroarea de titrare (în minus) va fi cu atît mai mare, cu cît concentraţia în iodură va fi mai mică şi cu cît concentraţia în bromură şi clorură va fi mai mare.

Pentru cantităţi de KBr pînă la de două ori mai mari şi de NaCl pînă la de 10 ori mai mari, metoda dă rezultate cu erori pînă la aproximativ —0,6%.

14. Dozarea cianurilor după metoda Volhard. *Principiul metodei* este acelaşi ca şi pentru dozarea clorurilor. Cu toate că solubilitatea dicianoargentoatului de argint ($S = 4 \cdot 10^{-12}$) care se formează în urma reacţiilor:

$$2CN^- + Ag^+ = [Ag(CN)_2]^-$$

şi

$$[Ag(CN)_2]^- + Ag^+ = Ag[Ag(CN)_2]$$

este foarte apropiată de aceea a sulfocianurii de argint, totuşi titrarea excesului de $AgNO_3$ cu SCN^- nu se poate face în prezenţa precipitatului, deoarece coloraţia slab-roză obţinută la viraj nu este persistentă. Ar urma să aibă loc reacţia:

$$Ag[Ag(CN)_2] + SCN^- = AgSCN + [Ag(CN)_2]^-.$$

Transformarea dicianoargentoatului de argint va avea loc pînă cînd:

$$[SCN^-] \cdot [Ag^+] \leqslant S_{AgSCN}$$

deci pînă cînd:

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgSCN}}{[SCN^-]}.$$

Pentru 0,1% exces de SCN^-,

$$[SCN^-] = 10^{-5}$$

şi deci:

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgSCN}}{10^{-5}} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-12}}{10^{-5}} = 1{,}2 \cdot 10^{-7},$$

Scanned with OKEN Scanner

astfel încît :

$$[Ag(CN)_2]^-] = \frac{S_{Ag[Ag(CN)_2]}}{1{,}2\cdot10^{-7}} = \frac{4\cdot10^{-12}}{1{,}2\cdot10^{-7}} = 3{,}33\cdot10^{-5},$$

deci o eroare de numai —0,13% raportată la concentrația inițială de 10^{-1} *m* de CN^- (volumul este dublu).

Deoarece trebuie să se lucreze în mediu acid ($pH < 2{,}0$) pentru a nu precipita ionul Fe^{3+} ca hidroxid sau sare bazică, are loc totodată și o solubilizare a dicianoargentoatului de argint. Anionul $[Ag(CN)_2]^-$ este al unui acid foarte slab ($K[Ag(CN)_2]$ este puternic hidrolizată) și de aceea în mediu acid are loc reacția :

$$[Ag(CN)_2]^- + 2H^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2HCN$$

care duce la o deplasare spre dreapta a echilibrului:

$$(Ag[Ag(CN)_2])_s \rightleftharpoons (Ag[Ag(CN)_2])_l = [Ag(CN)_2]^- + Ag^+$$

din cauza micșorării concentrației ionilor $[Ag(CN)_2]^-$.

Rezultatul existenței unei concentrații relativ mari de H^+ este o creștere a concentrației ionilor de Ag^+, ceea ce duce la reacția :

$$FeSCN^{2+} + Ag^+ = AgSCN + Fe^{3+}$$

o dată cu decolorarea soluției. Drept consecință și din acest motiv urmează că titrarea excesului de $AgNO_3$ cu SCN^- în prezența sării ferice va trebui să se facă în absența precipitatului de $Ag[Ag(CN)_2]$.

Modul de lucru. Într-un balon cotat care conține soluție de CN^- se adaugă un exces dintr-o soluție de $AgNO_3$, după care se acidulează ușor (pînă la $pH = 4$—5) cu HNO_3. Se aduce cu apă la semn și se filtrează apoi printr-un filtru uscat. Se îndepărtează primii 10—15 ml și din restul filtratului se ia o cotă-parte care după acidularea cu HNO_3, pînă la 0,5—0,3 *n*, se titrează cu SCN^- în prezența sării ferice pînă la roz-slab-persistent.

Deoarece precipitatul de $Ag[Ag(CN)_2]$ adsoarbe puternic ionii de Ag^+, se va folosi un volum mai mic din soluția de SCN^- pentru titrarea excesului de Ag^+ și de aceea metoda este însoțită de erori pînă la +0,7%.

Pentru calcul se va lua pentru 1 mol Ag^+, 1 mol de CN^-, deoarece în ansamblu reacția care stă la baza titrării este următoarea :

$$2CN^- + 2Ag^+ = Ag[Ag(CN)_2].$$

Modul de calcul va fi deci identic cu acela de la dozarea clorurilor ; se va înlocui numai greutatea echivalentă a Cl^- cu aceea a CN^-.

15. Dozarea clorurilor în prezența cianurilor. *Principiul metodei.* Pe o probă de substanță se dozează cianura după metoda Liebig (v. p. 435). Pe o altă probă se dozează clorura și cianura prin metoda Volhard. Se calculează cantitatea de $AgNO_3$ necesară pentru CN^- și apoi aceea necesară pentru Cl^-.

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru. Într-o parte a soluției de analizat se dozează cianura după metoda Liebig. Se ia o altă probă din soluția de analizat identică ca volum (din substanța de analizat s-a preparat o soluție în balon cotat) și într-un balon cotat se adaugă un exces dintr-o soluție de $AgNO_3$, după care se acidulează slab cu HNO_3 ($pH = 4—5$). Se aduce cu apă pînă la semn și într-o cotă-parte a filtratului (primul filtrat se îndepărtează) se dozează excesul de Ag^+ cu SCN^- în prezența sării ferice, după prealabila acidulare cu HNO_3 pînă la $pH \approx 1,5$.

Dacă pentru dozarea CN^- după Liebig s-au folosit n_1 ml soluție 10^{-1} n $AgNO_3$ cu factorul F_1, atunci pentru titrarea aceleași cantități de CN^- prin metoda Volhard (a doua titrare) s-au folosit 2 n_1 ml soluție $AgNO_3$. Dacă pentru titrarea după metoda Volhard a clorurii și cianurii s-au folosit n_2 ml soluție 10^{-1} n de $AgNO_3$ cu factorul F_2, care s-a retitrat cu n_3 ml soluție 10^{-1} n SCN^- cu factorul F_3, atunci $n_2F_2 - n_3F_3 = n$ ml soluție 10^{-1} n de $AgNO_3$ corespund pentru titrarea $Cl^- + CN^-$. În concluzie, pentru titrarea Cl^- s-au folosit $n - 2n_1F_1 = m$ ml soluție 10^{-1} n de $AgNO_3$.

În proba analizată există.

$$gCN^- = \frac{n_1 \cdot F_1 \cdot 26,018}{5\,000}$$

și

$$gCl^- = \frac{m \cdot 35,457}{10\,000}.$$

16. Dozarea cianurilor alături de cloruri cu azotat de argint în prezența indicatorului de adsorbție (R. Ripan). *Principiul metodei.* Într-o soluție de cianură și clorură, azotatul de argint va titra întîi cianura, după reacția:

$$2CN^- + Ag^+ = [Ag(CN)_2]^-$$

al cărui sfîrșit se observă prin apariția unei tulbureli de $Ag[Ag(CN)_2]$ care se formează cu un exces din soluția de Ag^+ după reacția:

$$[Ag(CN)_2]^- + AgNO_3 = Ag[Ag(CN)_2] + NO_3^-$$

Adaosul de $AgNO_3$ va precipita în întregime dicianoargentoatul solubil $[Ag(CN)_2]^-$ ca $[Ag(Ag(CN)_2]$ și apoi clorura ca AgCl. În prezența unui indicator de adsorbție potrivit, precipitatului de $Ag[Ag(CN)_2]$ și precipitatul de AgCl vor adsorbi mai puternic ionii de Cl^- decît indicatorul și numai după precipitarea completă a $Ag[CN)_2]^-$ și a Cl^-, indicatorul va colora precipitatul de AgCl și $Ag[Ag(CN)_2]$.

Modul de lucru. Soluția de cianură și clorură se titrează cu $AgNO_3$ pînă la opalescență slabă, persistentă, exact așa cum se titrează cianurile după Liebig. După apariția opalescenței se adaugă în soluție două picături

dintr-o soluție 2% de fluoresceină în alcool și se continuă titrarea, pînă cînd precipitatul devine roșiatic. Concentrația mijlocie a soluției pentru cei doi componenți în parte va fi de $5 \cdot 10^{-2} - 10^{-2}$ *m*. Soluția de $AgNO_3$ va fi de concentrație $10^{-1} - 5 \cdot 10^{-2}$ *m*.

Dacă pentru titrarea pînă la apariția opalescenței s-au folosit n_1 ml soluție $AgNO_3$ și pentru titrarea pînă la colorarea precipitatului s-au folosit n_2 ml, atunci pentru titrarea clorurii corespund $n_2 - n_1 = n$ ml soluție de $AgNO_3$.

Pentru calculul cantității de clorură se folosește ecuația $Cl^- + Ag^+ = AgCl$, pentru care s-au folosit $n_2 - n_1 = n$ ml soluție $AgNO_3$. Pentru calculul cantității de cianură se folosește ecuația $2CN^- + Ag^+ = [Ag(CN)_2]^-$, pentru care s-au folosit n_1 ml soluție $AgNO_3$.

17. Dozarea sulfocianurilor după metoda Volhard. În soluția de sulfocianură în prealabil acidulată cu HNO_3 pînă la o concentrație de 0,3—0,5 *n*, se adaugă un exces dintr-o soluție titrată de $AgNO_3$. Excesul de $AgNO_3$ se retitrează cu o soluție titrată de SCN^- în prezența sării ferice (alaun sau azotat) ca indicator, pînă la roz-slab persistent.

Modul de calcul al cantității de SCN^- este identic cu acela de la dozarea clorurilor prin metoda Volhard; se va înlocui numai greutatea echivalentă a Cl^- cu aceea a SCN^-.

18. Dozarea sulfocianurilor cu azotat de argint în prezența indicatorului de adsorbție. Sulfocianurile se pot titra cu $AgNO_3$ în prezența fluoresceinei în aceleași condiții ca și clorurile, sau în prezența eozinei în aceleași condiții ca și bromurile și iodurile.

Ca indicatori de adsorbție se poate folosi și albastru-brom-fenol (sarea de sodiu în soluție apoasă 0,1%, 3—5 picături).

Soluția de sulfocianură trebuie să fie slab alcalină și la punctul de echivalență precipitatul de AgSCN se va colora brusc în albastru-violet.

19. Dozarea clorurilor, bromurilor și iodurilor cu azotat de argint și retitrarea acestuia cu sulfocianură în prezența unui indicator de oxido-adsorbție. *Principiul metodei.* În soluția neutră de clorură, bromură sau iodură se adaugă un exces dintr-o soluție de $AgNO_3$ care se retitrează cu sulfocianură în prezența unui indicator de oxido-adsorbție.

Modul de lucru. În soluția neutră de clorură, bromură sau iodură (10—20 ml) se adaugă un exces dintr-o soluție titrată de $AgNO_3$, apoi 5—6 picături dintr-o soluție 1% de $Cu(CH_3COO)_2$ și 3—4 picături dintr-o soluție alcoolică 1% de benzidină, toluidină sau *o*-dianisidină. Se titrează apoi, agitîndu-se, excesul de $AgNO_3$ cu o soluție de KSCN pînă ce precipitatul de AgCl, AgBr sau AgJ se colorează în albastru-persistent.

Pînă la o concentrație de 10^{-2} *n* halogenură, metoda dă aceleași rezultate cu metoda Volhard.

Dozarea clorurii după această metodă prezintă față de metoda Volhard avantajul unui viraj persistent, nefiind deci necesară filtrarea, respectiv titrarea excesului de azotat de argint în absența precipitatului de AgCl.

Scanned with OKEN Scanner

20. Dozarea sulfatului cu ajutorul unei soluții de azotat de plumb în prezența indicatorului intern. *Principiul metodei.* Ionul SO_4^{2-} se precipită cu Pb^{2+} în prezența iodurii ca indicator. După precipitarea sulfatului conform reacției:

$$SO_4^{2-} + Pb^{2+} = PbSO_4,$$

excesul de Pb^{2+} cu J^-, precipită iodura de plumb de culoare galbenă. Pentru a micșora solubilitatea sulfatului de plumb se adaugă alcool în soluția sării de Pb^{2+}.

Are loc o precipitare fracționată a sulfatului și iodurii cu ionul de Pb^{2+}. Va precipita la început sulfatul de plumb, deoarece:

$$S_{PbSO_4} = 2{,}2 \cdot 10^{-8}, \quad c = 1{,}48 \cdot 10^{-4},$$

n timp ce pentru iodura de plumb:

$$S_{PbJ_2} = 8{,}7 \cdot 10^{-9}, \quad c = 1{,}3 \cdot 10^{-3}.$$

În acest amestec, $PbSO_4$ va precipita pînă cînd se poate realiza produsul de solubilitate al precipitatului, deci pînă cînd:

$$[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \geqslant S_{PbSO_4}$$

respectiv pînă cînd:

$$[Pb^{2+}] \geqslant \frac{S_{PbSO_4}}{[SO_4^{2-}]}.$$

Iodura de plumb va precipita numai cînd:

$$[Pb^{2+}] \cdot [J^-]^2 \geqslant S_{PbJ_2}$$

respectiv cînd:

$$[Pb^{2+}] \geqslant \frac{S_{PbJ_2}}{[J^-]^2}.$$

Așadar cînd:

$$\frac{S_{PbSO_4}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{S_{PbJ_2}}{[J^-]^2},$$

încetează precipitarea sulfatului de plumb și începe precipitarea iodurii de plumb.

Pentru:

$$[SO_4^{2-}] = \sqrt{S_{PbSO_4}} = \sqrt{2{,}2 \cdot 10^{-8}} = 1{,}48 \cdot 10^{-4},$$

ceea ce corespunde cu punctul de echivalență, se obțin, după înlocuire în condiția de precipitare a iodurii de plumb, următoarele :

$$[J^-] = \sqrt{\frac{S_{PbJ_2}}{S_{PbSO_4}}[SO_4^{2-}]} = \sqrt{\frac{8,7 \cdot 10^{-9}}{2,2 \cdot 10^{-8}} \cdot 1,48 \cdot 10^{-4}} = 7,65 \cdot 10^{-3}.$$

Așadar, dacă la sfîrșitul titrării concentrația soluției în J^- va fi de $7,65 \cdot 10^{-3}$ mol la litru, precipitatul de PbJ_2 se va forma o dată cu sfîrșitul precipitării plumbului ca $PbSO_4$.

Modul de lucru (Z. Mindalev). Se ia un volum din soluția neutră sau slab acidă a sulfatului de concentrație aproximativ 10^{-1} *m*, căruia i se adaugă un volum egal de alcool de 95 %. Pentru 10 ml soluție de sulfat se adaugă 0,06 ml soluție saturată la rece de KJ, adică aproximativ 0,06 g KJ, pentru 20 ml lichid, deci $[J^-] \sim 2 \cdot 10^{-3}$. Concentrația de J^- este mai redusă decît aceea calculată plecînd de la solubilitatea sulfatului de plumb în apă, deoarece în acest caz, solubilitatea precipitatului este micșorată din cauza alcoolului de 50 %. Chiar dacă s-ar lucra cu apă, calculînd $[SO_4^{2-}]$ din condiția de precipitare a iodurii de plumb rezultă că :

$$[SO_4^{2-}] = \frac{S_{PbSO_4}}{S_{PbJ_2}}[J^-]^2 = \frac{2,2 \cdot 10^{-8}}{8,7 \cdot 10^{-9}}(2 \cdot 10^{-3})^2 = 10^{-5},$$

de unde :

$$[Pb^{2+}] = \frac{S_{PbSO_4}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{2,2 \cdot 10^{-8}}{10^{-5}} = 2,2 \cdot 10^{-3}.$$

Așadar, în aceste condiții (soluție apoasă), precipitatul de PbJ_2 va apărea pentru $[Pb^{2+}] = 2,2 \cdot 10^{-3}$. Desigur că prezența alcoolului contribuie ca această eroare să fie mult mai mică.

După adaosul soluției de KJ, se titrează pe un fond alb cu o soluție de $Pb(NO_3)_2$ de concentrație aproximativ 10^{-1} *m*, agitînd continuu pînă la galben-persistent, chiar după o agitare mai îndelungată (20—30 s).

Prezența anionilor care dau precipitate cu ionul Pb^{2+}, precum și a acizilor minerali, împiedică titrarea. Sulfații solubili ai metalelor grele se dozează în soluție slab acidă.

Dozarea sulfaților cu ajutorul soluției de $Pb(NO_3)_2$ se poate efectua și într-un alt mod. În soluția neutră sau slab acidă a sulfatului se adaugă într-un balon cotat un exces dintr-o soluție de $Pb(NO_3)_2$. Se aduce cu apă la semn, se filtrează și într-o cotă-parte se titrează plumbul cu ajutorul unei soluții de carbonat, după metoda descrisă. (p. 427).

Obținerea unei soluții de azotat de plumb cu titrul cunoscut este arătată mai jos.

Obținerea unei soluții titrate de azotat sau acetat de plumb. Pentru obținerea unei soluții de azotat sau acetat de plumb cu titru cunoscut se poate proceda pe două căi :

— Determinarea conținutului în plumb prin precipitarea cu H_2SO_4, ca $PbSO_4$, precipitat care apoi se cîntărește. În acest scop, soluția sării

de plumb, acetatul sau azotatul, se acidulează slab cu acid azotic şi apoi se adaugă 2—4 ml H_2SO_4 conc., după cantitatea de plumb din volumul de soluţie luat în lucru. Se evaporă la început pe baia de apă apoi pe baia de aer, pînă cînd cea mai mare parte a acidului sulfuric a fost îndepărtată. După răcirea capsulei, sau a paharului, se reia cu 30—40 ml apă, se adaugă 15—20 ml alcool şi se lasă în repaus 5—6 ore, apoi se filtrează prin hîrtie deasă (bandă albastră) şi se spală de 5—6 ori cu un amestec de 100 ml apă, 5 ml H_2SO_4, $d = 1{,}84$ şi 100 ml alcool, iar la urmă cu alcool de 3—4 ori. Se usucă şi se arde filtrul separat (fără precipitat). Plumbul rezultat prin reducerea cu cărbunele din filtru se dizolvă în creuzet cu 1 ml HNO_3 conc., se adaugă apoi 2—3 picături de H_2SO_4 conc. şi se încălzeşte pînă la apariţia fumului alb de acid sulfuric. Se aduce acum în creuzet precipitatul şi se continuă încălzirea pe baie de aer pînă nu se mai degajează fumul de acid sulfuric. După răcirea în exsicator se cîntăreşte. Greutatea reziduului a, înmulţită cu 0,6833, dă cantitatea de plumb din volumul de soluţie luat în lucru.

$$\frac{a \times 0{,}683}{V} = \text{g } Pb^{2+} \text{ la 1 ml soluţie.}$$

$PbSO_4$ se poate filtra şi pe creuzet filtrant iar după ce s-a spălat cu alcool, se usucă la etuvă la 110°C.

— O altă metodă este aceea în iar se pleacă de la plumb metalic pur. Se cîntăreşte o anumită cantitate (a) de plumb în şpanuri şi într-un pahar se tratează cu acid azotic, $d = 1{,}2$. Se evaporă pe baie de apă pînă la uscare (se va adăuga atît acid azotic pînă la dizolvarea completă), după care se adaugă apă şi se trece cantitativ într-un balon cotat; se aduce cu apă la semn şi deci $T = \frac{a}{V}$ (în plumb).

21. Dozarea sulfatului cu clorură de bariu în prezenţa indicatorului intern (rodizonat).

Principiul metodei este identic cu acela descris la dozarea bariului cu sulfat în prezenţa rodizonatului de sodiu. (p. 417) Deoarece însă la titrarea directă a sulfatului cu clorură de bariu, după punctul de echivalenţă excesul de Ba^{2+} trece numai cu încetul în rodizonatul de bariu roşu, se procedează la titrarea inversă, adică soluţia de sulfat va fi în biuretă şi soluţia de $BaCl_2$ în flacon.

Modul de lucru este identic cu acela de la dozarea bariului cu sulfat.

Modul de obţinere a soluţiei titrate de clorură de bariu este arătat mai jos.

Obţinerea unei soluţii titrate de sare de bariu. Pentru obţinerea unei soluţii de bariu cu titru cunoscut se procedează după metoda gravimetrică. În acest scop din soluţia de $BaCl_2$ se ia un anumit volum şi se dozează gravimetric bariul prin precipitare ca sulfat de bariu. Soluţia care conţine sarea de bariu se diluează la 100—150 ml, se acidulează slab cu HCl (4—5 picături HCl conc.), după care se precipită la fierbere cu acid sulfuric n, adăugat în picături. Se lasă pe baia de apă 2—3 ore şi se filtrează printr-un

filtru des (bandă albastră). Se spală cu apă prin decantare de 4—5 ori și apoi se aduce cu apă fierbinte acidulată cu 3—4 picături H_2SO_4 10^{-1} n, pe filtru. Se spală în continuare de trei ori cu apă după care precipitatul încă umed se aduce în creuzet, se arde hîrtia și apoi se calcinează la 600—700°C. Cantitatea de rezidiuu a, înmulțită cu 0,5885, dă cantitatea de bariu din proba analizată,

$$T = \frac{a \times 0{,}5885}{V}.$$

22. Dozarea sulfaților alcalini cu azotat de plumb în prezența indicatorului de adsorbție. *Principiul metodei.* Sulfații precipită cu sărurile de plumb, sulfatul de plumb, după reacția :

$$SO_4^{2-} + PbX_2 = PbSO_4 + 2X^-.$$

În prezența unui indicator de adsorbție, la punctul de echivalență precipitatul de sulfat de plumb se va colora.

Modul de lucru. Soluția neutră a sulfatului alcalin se titrează cu o soluție 10^{-1} m de azotat de plumb, în prezența eozinei (soluție apoasă 0,5 % a sării de sodiu), pînă cînd la punctul de echivalență precipitatul de sulfat de plumb se colorează în roz.

Titrul soluției de azotat de plumb se stabilește după cum s-a arătat (p. 403).

23. Dozarea sulfaților solubili ai metalelor grele cu hidroxid de bariu în prezența indicatorului de adsorbție. *Principiul metodei.* Sulfații solubili ai metalelor grele precipită cu hidroxid de bariu, sulfatul de bariu și hidroxidul metalic corespunzător după următoarea reacție :

$$Me^{II}SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + Me^{II}(OH)_2.$$

În prezența unui indicator de adsorbție și a excesului de $Ba(OH)_2$, hidroxidul coloidal $Me(OH)_2$ se va colora.

Modul de lucru. Soluția neutră a sulfatului metalului greu se titrează cu o soluție de $Ba(OH)_2$ 10^{-1} m în prezența fluoresceinei (cinci picături într-o soluție alcoolică 1%). Prin adaosul unui exces de $Ba(OH)_2$, după punctul de echivalență, precipitatul coloidal de hidroxid de Me^{m+} se va colora în roz pînă la portocaliu-închis.

Pentru calculul cantității de sulfat se folosește ecuația respectivă de precipitare, de exemplu :

$$MnSO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + Mn(OH)_2$$

sau

$$KAl(SO_4)_2 + 2Ba(OH)_2 = 2BaSO_4 + KOH + Al(OH)_3.$$

24. Dozarea sulfaților solubili cu clorură de bariu în prezența unui indicator de adsorbție (R. Geyer). *Principiul metodei.* Sulfatul din proba de analizat se titrează în soluție alcoolică sau acetonică și în mediu acid

(acid acetic) cu $BaCl_2$, în prezenţă de alizarin-sulfonat de sodiu (alizarină S) ca indicator de adsorbţie.

Modul de lucru. Soluţiei neutre de analizat i se adaugă un volum egal de alcool metilic, 2 ml acid acetic şi 0,2 ml soluţie apoasă 0,1 % de alizarină S. Se titrează apoi cu o soluţie $5 \cdot 10^{-2}$ *n* de $BaCl_2$ pînă cînd culoarea trece de la galben la roz. În apropierea punctului de echivalenţă culoarea trece prin brun-roşu. Virajul se poate observa şi la lumina artificială, dacă în spatele vasului de titrare se află o hîrtie albastră şi se aşază pe o placă (hîrtie) albă.

Un consum prea mare de $BaCl_2$ poate modifica sensibil concentraţia soluţiei în alcool metilic şi de aceea se are în vedere ca pentru 25 ml soluţie iniţială, căreia i s-a adăugat 25 ml alcool metilic, consumul de soluţie de $BaCl_2$ să nu treacă de 15 ml. Se pot doza astfel cantităţi de 50—500 mg SO_4^{2-}/l cu o eroare de ±10 mg/l.

Titrul soluţiei de $BaCl_2$ se stabileşte faţă de Na_2SO_4 în aceleaşi condiţii.

În cazul unor cantităţi mici de SO_4^{2-} sau în prezenţă de săruri în cantitate mare, indicatorul nu se adsoarbe în întregime pe precipitat. Soluţia rămîne colorată şi virajul indicatorului de pe suprafaţa precipitatului este acoperit de indicatorul rămas în soluţie. De aceea, se adaugă de la început o suspensie de $BaSO_4$ pentru a adsorbi întreaga cantitate de indicator.

Modul de lucru în acest caz este următorul (G. Zaharov). La 25 ml din soluţia de analizat care poate conţine 0,3—0,5 g săruri se adaugă 15 ml acetonă şi 5 picături soluţie apoasă 0,2 % de alizarină S, precum şi 2 ml suspensie de $BaSO_4$ (8,87 g Na_2SO_4 + 15,25 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ la 1 000 ml se lasă peste noapte, se decantează, iar precipitatul se trece în suspensie cu 2 l apă ; după o nouă decantare, precipitatului rămas i se adaugă 2,5 g acetat de magneziu şi se diluează cu apă la 100 ml).

După adaosul suspensiei de $BaSO_4$ se adaugă acid acetic conc. pînă ce culoarea trece de la roz la galben — galben-deschis — galben ca lămîia şi se titrează apoi încet cu $BaCl_2$, agitînd energic pînă ce culoarea trece în roz. Este necesar să se facă şi o probă oarbă, iar consumul de $BaCl_2$ se va scădea din cel folosit la titrarea probei analizate.

Prezenţa Ca^{2+}, Al^{3+} şi Fe^{3+} stînjeneşte titrarea, deoarece aceşti cationi vor fi coprecipitaţi de $BaSO_4$. De aceea, în acest caz (de exemplu, în analiza apelor) soluţia se trece printr-un cationit saturat cu sodiu, RNa. Are loc trecerea cationilor străini în cationit ($RNa + Ca^{2+} = RCa + 2Na^+$) şi astfel se realizează condiţiile titrării ionului SO_4^{2-}

25. Dozarea argentometrică a fosfaţilor şi arseniaţilor. *Principiul metodei.* Ionul PO_4^{3-} şi AsO_4^{3-} formează cu ionul Ag^+ combinaţii greu solubile : fosfatul (Ag_3PO_4) şi arseniatul (Ag_3AsO_4) de argint. Pentru Ag_3PO_4, $S = 1{,}3 \cdot 10^{-20}$ ($c = 4{,}68 \cdot 10^{-6}$ mol/l) şi pentru Ag_3AsO_4, $S = 1{,}0 \cdot 10^{-22}$ ($c = 1{,}36 \cdot 10^{-6}$ mol/l), deci precipitate destul de greu solubile, mai greu solubile decît AgCl, pentru care $S = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$ şi $c = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$.

Soluţia de fosfat sau de arseniat se tratează cu un exces dintr-o soluţie de $AgNO_3$ şi apoi se alcalinizează uşor ($pH \approx 8$). Într-o cotă-parte a filtratului se titrează excesul de $AgNO_3$.

Are loc următoarea reacție :

$$PO_4^{3-} + 3Ag^+ = Ag_3PO_4$$

sau

$$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 \rightleftharpoons Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3.$$

Deci, în cazul fosfaților și arseniaților acizi, precipitarea nu va fi completă din cauza acidului care rezultă din reacție. Slaba alcalinizare a soluției după precipitare are tocmai rolul de a deplasa echilibrul în reacția de precipitare ; excesul de $AgNO_3$ mai are și rolul de a micșora și mai mult solubilitatea precipitatului de argint.

Modul de lucru. În soluția de fosfat sau de arseniat dintr-un balon cotat, se adaugă un exces dintr-o soluție de $AgNO_3$. Se neutralizează apoi cu NaOH, liber de clorură, pînă la $pH \approx 8$, în prezența roșului-fenol (culoarea galbenă a indicatorului trece spre roz). Se aduce apoi cu apă la semn și se filtrează pintr-un filtru uscat. Prima porțiune a filtratului se îndepărtează, iar din rest se ia o cotă-parte și se titrează excesul de $AgNO_3$ în soluție de HNO_3 cu SCN^- în prezența sării ferice.

După aceeași metodă se pot doza mulți anioni care formează cu Ag^+ precipitate greu solubile, de exemplu cromatul, oxalatul, carbonatul, iodatul, selenitul etc.

26. Dozarea fosfaților cu acetat de plumb în prezența unui indicator de adsorbție. *Principiul metodei.* În soluție neutră sau slab alcalină, fosfații precipită cu acetatul de plumb, fosfatul neutru de plumb ,după următoarea reacție :

$$2PO_4^{3-} + 3Pb^{2+} = Pb_3(PO_4)_2$$

respectiv :

$$2Na_2HPO_4 + 3Pb(CH_3—COO)_2 = Pb_3(PO_4)_2 + 4CH_3—COONa + 2CH_3—COOH$$

sau

$$2NaH_2PO_4 + 3Pb(CH_3—COO)_2 = Pb_3(PO_4)_2 + 2CH_3—COONa + 4CH_3—COOH$$

La punctul de echivalență, precipitatul de fosfat de plumb se va colora în prezența unui indicator de adsorbție.

Modul de lucru. Soluția fosfatului de concentrație aproximativ $5 \cdot 10^{-2}\ m$ se neutralizează cu NaOH sau cu HNO_3 pînă la roz-slab în prezența fenolftaleinei. Se titrează apoi cu o soluție $5 \cdot 10^{-2}\ m$ de acetat de plumb în prezența a 3—4 picături soluție de diclor-fluoresceină (soluție 0,5 % a sării de sodiu), agitînd puternic. La punctul de echivalență, precipitatul de $Pb_3(PO_4)_2$ se colorează în roz.

Pentru calculul cantităţii de fosfat se foloseşte ecuaţia :

$$3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-} = Pb_3(PO_4)_2.$$

Obţinerea unei soluţii de acetat de plumb cu titru cunoscut este arătată la p. 403.

27. Dozarea argentometrică a sulfurilor şi hidrogenului sulfurat. *Principiul metodei.* Soluţia de sulfură solubilă sau de hidrogen sulfurat se tratează cu un exces dintr-o soluţie titrată de $AgNO_3$, care apoi se retitrează cu SCN^- în prezenţa sării ferice.

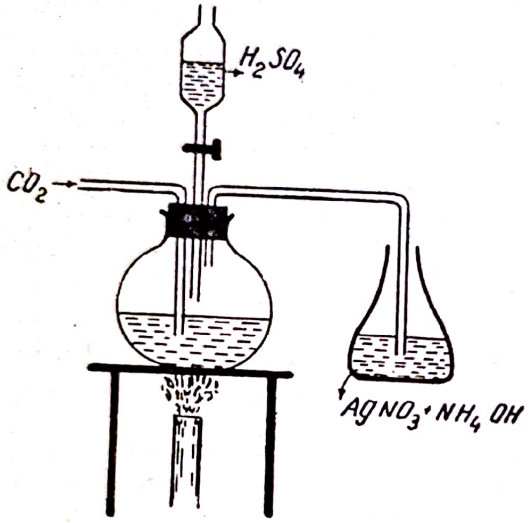


Fig. 49. Aparatură pentru determinarea argentometrică a S^{2-}

Modul de lucru. În soluţia de sulfură solubilă sau de hidrogen sulfurat, se adaugă o soluţie de $AgNO_3$ în exces, se acidulează apoi cu HNO_3 ($pH < 2$) şi se retitrează excesul de $AgNO_3$ cu SCN^- în prezenţa sării ferice.

Pentru calcul se foloseşte ecuaţia de precipitare a sulfurii :

$$S^{2-} + 2Ag^+ = Ag_2S.$$

Dozarea sulfurilor greu solubile în apă, dar care se dizolvă în H_2SO_4, se face după ce în prealabil au fost descompuse : $MeS + H_2SO_4 = H_2S + MeSO_4$.

În acest scop, substanţa solidă se aduce într-un balon în care se descompune cu H_2SO_4. Se elimină apoi hidrogenul sulfurat cu ajutorul unui curent de CO_2 într-o soluţie amoniacală de $AgNO_3$. Apoi se fierbe 2—3 min. După acidularea cu HNO_3 a soluţiei amoniacale de $AgNO_3$ în care s-a prins H_2S, se titrează excesul de Ag^+ cu sulfocianură, în prezenţa sării ferice ca indicator. Aparatura necesară acestei dozări este arătată în figura 49.

Deoarece sulfura de argint este mai greu solubilă decît multe alte sulfuri, azotatul de argint va reacţiona cu aceste sulfuri. De exemplu :

$$ZnS + 2AgNO_3 = Ag_2S + Zn(NO_3)_2,$$

sau

$$Bi_2S_3 + 6AgNO_3 = 3Ag_2S + 2Bi(NO_3)_3 \text{ etc}$$

$$S_{ZnS} = 7{,}4 \cdot 10^{-27},\ c = 8{,}5 \cdot 10^{-14};\ S_{Bi_2S_3} = 7{,}1 \cdot 10^{-61},$$
$$c = 3{,}6 \cdot 10^{-13} \text{ etc.}$$

După precipitarea cationului ca sulfură, aceasta se va filtra şi spăla, după care se agită timp îndelungat într-o soluţie titrată de $AgNO_3$. Se va

retitra excesul de azotat de argint în soluție azotică (0,5—0,3 *n*) cu sulfocianură, în prezența sării ferice.

28. Dozarea argentometrică a sulfurii de sodiu în prezența sulfurii acide de sodiu (N. Tananaev, I. Kremer). *Principiul metodei.* $AgNO_3$ într-un asemenea amestec dă următoarele reacții :

$$Na_2S + 2AgNO_3 = Ag_2S + 2NaNO_3$$

$$NaHS + 2AgNO_3 = Ag_2S + NaNO_3 + HNO_3.$$

Se va doza deci într-o probă sulfura și sulfhidratul, iar în altă probă se va doza acidul azotic.

Modul de lucru. Se ia 25 ml soluție și se precipită cu $AgNO_3$ în exces atît sulfura cît și sulfhidratul. Se acidulează apoi cu H_2SO_4 și în prezența sării ferice se titrează excesul de $AgNO_3$ cu sulfocianură. Într-o altă porțiune de soluție (tot 25 ml), se adaugă $AgNO_3$ în exces, se precipită apoi acest exces cu NaCl, iar acidul azotic format se titrează cu NaOH în prezența roșului-metil.

Dacă pentru precipitarea sulfurii și sulfhidratului s-a întrebuințat n_1 ml soluție 10^{-1} *n* $AgNO_3$, iar pentru titrarea HNO_3 corespunzător sulfurii acide s-a întrebuințat n_2 ml soluție 10^{-1} *n* de NaOH, atunci $n_1 - n_2 = n$ ml soluție 10^{-1} *n* de $AgNO_3$ au fost necesari pentru titrarea sulfurii.

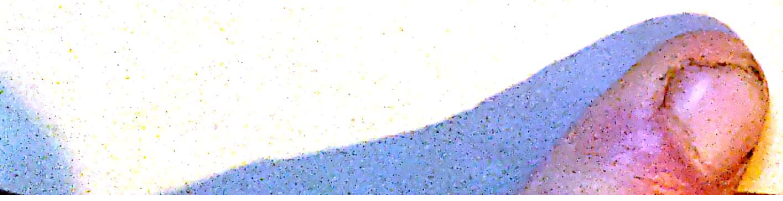
29. Dozarea argentometrică a acidului selenios și a seleniților în prezența indicatorului de adsorbție (R. Ripan). *Principiul metodei.* Ionul SeO_3^{2-} formează cu ionul Ag^+ un precipitat care este solubil la concentrații mai mari de ioni de hidrogen. Are loc următoarea reacție :

$$SeO_3^{2-} + 2Ag^+ = Ag_2SeO_3.$$

Dacă titrarea se efectuează în prezența unui indicator de adsorbție potrivit, precipitatul de selenit de arginte se va colora la punctul de echivalență.

Modul de lucru. În soluția neutră de selenit sau acid selenios care se va neutraliza (*p*H ≈9,6, albastru-deschis în prezența timolftaleinei), se adaugă 2—5 picături dintr-o soluție de fluoresceină 0,2 % în alcool și se titrează cu soluția de $AgNO_3$ 10^{-1} *n* — $5 \cdot 10^{-2}$ *n*. După fiecare adaos de reactiv se agită. Precipitatul se colorează de la început în roz-galben, iar la punctul de echivalență în roșu-aprins, care trebuie să persiste după o agitare de 4—5 s. Soluția de analizat va fi de aproximativ 10^{-2} *m* ; soluțiile mai concentrate se vor dilua.

Titrarea în prezența difenil-carbazonei ca indicator de adsorbție. Domeniul de *p*H în care difenil-carbazona funcționează ca indicator de adsorbție este 11—12. De aceea soluția de selenit sau de acid selenios se va aduce cu NaOH la *p*H ≈11, chiar în prezența difenil-carbazonei (0,5 ml soluție alcoolică 0,2 %) pînă la roșu-brun. Se titrează apoi cu o soluție de $AgNO_3$ 10^{-1} *n* pînă cînd soluția violetă (din cauza argint-difenil-carbazonei) devine



Scanned with OKEN Scanner

incoloră, în timp ce precipitatul de Ag_2SeO_3 se colorează în albastru. Aproape de punctul de echivalenţă, deci atunci cînd culoarea albastră revine cu greu la violet, se mai adaugă 0,3 ml soluţie de indicator şi se continuă apoi titrarea.

Rezultate exacte se obţin dacă soluţia de selenit este de concentraţie aproximativ 10^{-2} *m*.

30. Dozarea sulfurilor cu ZnX_2 în prezenţă de negru eriocrom T (A. Stehlik, M. Ambroz). *Principiul metodei.* Sulfura se precipită cu o sare solubilă de zinc în soluţie tampon de NH_4Cl şi NH_4OH ($pH \approx 10$) în prezenţa unui indicator metalic, negru eriocrom T, după reacţia :

$$S^{2-} + Zn^{2+} = ZnS.$$

Modul de lucru. Unui volum de 200—400 ml din soluţia de analizat care conţine 10—40 mg Na_2S (K_2S) i se adaugă 30 ml soluţie tampon cu $pH \approx 10$ (50 g NH_4Cl + 50 g NH_3 25% şi cu apă la 1000 ml), precum şi 0,2 g indicator (amestec de negru eriocrom T + NaCl în proporţia de 1 : 500). Se titrează cu o soluţie de $ZnSO_4$ ($ZnCl_2$) $5 \cdot 10^{-2}$ *m* pînă ce culoarea trece de la albastru la roşu.

SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, Ca^{2+} nu stînjenesc titrarea. Fe^{3+} şi Mg^{2+} în cantitate mai mare decît 3 mg, precum şi Mn^{2+} în cantitate mai mare decît 0,2 mg stînjenesc dozarea.

Metoda prezintă avantaje faţă de metoda iodometrică de analiza soluţiilor tehnice de Na_2S care mai conţin SO_3^{2-} şi $S_2O_3^{2-}$, motiv pentru care dozarea sulfurii se face după prealabila sa precipitare cu $ZnCO_3$.

31. Dozarea mercurometrică a clorurilor, bromurilor şi iodurilor (A. Vetrov). *Principiul metodei.* Se titrează soluţia de Cl^-, Br^- sau J^- cu $Hg_2(NO_3)_2$. Precipită halogenurile mercuroase corespunzătoare, a căror solubilitate este mai mică decît a celor de argint, după cum reiese din tabela 81.

Tabela 81

AgX	S_{AgX}	*c* mol/*l*	Hg_2X_2	$S_{Hg_2X_2}$	*c* mol/*l*
AgCl	$1{,}7 \cdot 10^{-10}$	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	Hg_2Cl_2	$2{,}0 \cdot 10^{-18}$	$7{,}9 \cdot 10^{-7}$
AgBr	$3{,}3 \cdot 10^{-12}$	$5{,}8 \cdot 10^{-7}$	Hg_2Br_2	$1{,}3 \cdot 10^{-21}$	$6{,}9 \cdot 10^{-8}$
AgJ	$8{,}5 \cdot 10^{-17}$	$9{,}1 \cdot 10^{-9}$	Hg_2J_2	$1{,}2 \cdot 10^{-28}$	$3{,}1 \cdot 10^{-10}$

Are loc următoarea reacţie :

$$2X^- + Hg_2^{2-} = Hg_2X_2.$$

Ca indicator de adsorbţie se foloseşte difenil-carbazida (soluţie alcoolică 1%) sau difenil-carbazona (soluţie alcoolică 1%).

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru. Soluția de Cl^- în concentrație de $10^{-2} - 10^{-1}$ *n* și care conține HNO_3 în concentrație de $5 \cdot 10^{-1}$ *n* se titrează cu $Hg_2(NO_3)_2$ pînă la colorarea precipitatului în albastru-violet. Este preferabil ca indicatorul să se adauge spre sfîrșitul titrării, cu 1,00—1,50 ml înainte de punctul de echivalentă. De aceea, este necesară o titrare auxiliară. Soluția de Br^- poate fi de asemenea în concentrație de la 10^{-2}—10^{-1}*n* și va conține HNO_3 în concentrație peste 4*n*. Indicatorul se adaugă în aceleași condiții ca și la titrarea Cl^-. Culoarea precipitatului trece la punctul de echivalență de la gălbui la albastru-violet.

Soluția de J^- în concentrație sub $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *n* trebuie să fie mai slab azotică (astfel are loc oxidarea iodurii). Indicatorul se poate adăuga de la început, dar se va titra numai cu încetul. La punctul de echivalență, culoarea trece de la verzui la verde-albastru.

Dacă HNO_3 conține HNO_2, acesta se va distruge cu uree. Prezența Fe^{3+} și SO_4^{2-} jenează titrarea. Fe^{3+} se va complexa cu F^- sau cu H_3PO_4, iar SO_4^{2-} se va precipita cu Ba^{2+}.

Se poate lucra și în soluții tulburi sau slab colorate.

Soluția de $Hg_2(NO_3)_2$ se prepară prin aducerea sării $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ în 400 ml apă caldă și o cantitate de HNO_3, liber de X^- și HNO_2, încît la sfîrșit, cînd se aduce la 1 l, concentrația sa să fie $10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$ *n*. Dacă este necesar se filtrează și apoi se adaugă 2—3 picături de mercur metalic, în scopul împiedicării reacției de disproporționare a sării mercuroase:

$$Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg.$$

Sticla în care se păstrează soluția poate avea și dop de plută sau de masă plastică. Titrul se stabilește cu NaCl în prealabil calcinată la 500—600°C pînă la greutate constantă. Soluția astfel preparată este stabilă un an.

Metoda mercurometrică pentru dozarea halogenurilor dă rezultate exacte (precipitat greu solubil și viraj net), chiar la concentrații mai mici, la care metodele Mohr și Volhard sînt mai puțin exacte.

32. Dozarea fosfaților cu azotat de bismut în prezență de ditizonă (punctul final extras).

Principiul metodei. Ionul PO_4^{3-} se titrează cu o soluție azotică de $Bi(NO_3)$ în prezența ditizonei în soluție cloroformică. Are loc reacția:

$$PO_4^{3-} + Bi^{3+} = BiPO_4 \cdot S_{BiPO_4} = 1{,}3 \cdot 10^{-23}$$

și

$$c = 3{,}6 \cdot 10^{-12} \text{mol/l}.$$

Indicatorul formează cu excesul de ioni de Bi^{3+} un ditizonat de culoare galbenă-portocalie (complex intern), insolubil în apă și care va trece prin agitare în cloroform (faza organică, nemiscibilă cu apa). Punctul final va fi astfel „extras" (v.p. 519 la anexe).

Modul de lucru. Soluția de PO_4^{3-}, în concentrație de 50—25 mg P_2O_5 la 25 ml, se aduce la *p*H ≈ 4,50 cu o soluție tampon de acid acetic și acetat

Scanned with OKEN Scanner

de sodiu (6 ml acid acetic glacial + 13,6 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, apoi cu apă la 1 l). Se adaugă 1 ml soluție de ditizonă 0,03% în cloroform și se titrează cu încetul sub agitare continuă cu o soluție azotică de $Bi(NO_3)_3$. Virajul la cenușiu al indicatorului încă de la începutul titrării nu se va lua în considerare. Prin adăugarea în continuare a soluției de Bi $(NO_3)_3$, culoarea indicatorului revine la verde, urmînd să vireze în cenușiu deschis abia la punctul de echivalență.

Metoda este deosebit de exactă. Toți cationii care dau fosfați greu solubili la pH $\approx$ 4,50, adică în condițiile de aciditate în care se lucrează, vor împiedica titrarea (Th^{4+}, Zn^{4+}, Sn^{4+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}). De aceea, acești ioni se vor îndepărta în prealabil prin trecerea soluției (acide) peste o coloană de cationit în forma RNa. Are loc următoarea reacție de schimb :

$$RNa + Me^{n+} \rightleftharpoons RMe + nNa^+$$

Soluția de $Bi(NO_3)_3$ se prepară pornind de la azotat de bismut cristalizat și va conține 2% HNO_3 liber. Titrul se va stabili cu o soluție de fosfat de sodiu în aceleași condiții ca și la titrare.

b. Dozarea cationilor prin reacții de precipitare

1. Dozarea argintului cu o soluție de bromură de potasiu în prezența unui indicator de adsorbție. Soluția acidă de $AgNO_3$ (cu HNO_3) se titrează cu o soluție de KBr în prezența rodaminei 6G (soluție apoasă 0,2% a clorhidratului) :

$$AgNO_3 + KBr = AgBr + KNO_3.$$

Cu un mic exces de bromură, precipitatul se colorează în albastru-violet. Aciditatea soluției nu va trece de $5 \cdot 10^{-1}$ n. În acest mod se pot titra soluții de Ag^+ în concentrație pînă la 10^{-2} n.

Titrul soluției de KBr se stabilește cu ajutorul unei soluții titrate de $AgNO_3$ fie în prezența K_2CrO_4, (p. 311), fie după metoda descrisă la p. 393.

2. Dozarea argintului cu o soluție de iodură de potasiu în prezența indicatorului de adsorbție. Soluția neutră de azotat de argint se titrează cu o soluție de KJ, în prezența p-etoxi-crisoidinei ca indicator de adsorbție (3—5 picături dintr-o soluție alcoolică 0,1%). La sfîrșitul titrării, precipitatul de AgJ va trece din roșu în galben.

3. Dozarea argintului cu o soluție de sulfocianură. Sulfocianura de amoniu și de potasiu, fiind săruri higroscopice, nu se pot folosi ca substanțe etalon pentru prepararea soluțiilor cu titru cunoscut. De aceea, se prepară soluții de normalitate aproximativă. Titrul soluției de sulfocianură se stabilește cu ajutorul unei soluții titrate de $AgNO_3$, așa cum se va descrie mai jos.

Scanned with OKEN Scanner

Soluția azotică ($pH \approx 1$) de Ag^+ se titrează cu sulfocianură în prezență de alaun feric drept indicator :

$$AgNO_3 + KSCN = AgSCN + KNO_3.$$

Excesul de sulfocianură va trece în prezența ionilor Fe^{3+} în sulfocianură ferică de culoare roșie și astfel se sesizează sfîrșitul titrării. Ionii Hg^{2+}, Pd^{2+}, Pb^{2+} și Cu^{2+} împiedică titrarea, deoarece formează cu sulfocianura combinații fie puțin disociate (Hg^{2+}), fie greu solubile.

Prezența reducătorilor împiedică de asemenea titrarea, deoarece Ag^+ poate trece la Ag, iar Fe^{3+} la Fe^{2+}. Oxidanții care pot oxida SCN^- împiedică în mod evident titrarea.

Deoarece ionii de Ag^+ sînt puternic adsorbiți la suprafața precipitatului de AgSCN, sfîrșitul titrării se va sesiza înaintea punctului de echivalență (cu 0,7 % — 1 %), respectiv consumul de SCN^- va fi mai mic decît cel corespunzător reacției de precipitare. Dacă în timpul titrării se agită puternic mai ales spre sfîrșit, atunci eroarea va fi evident mai mică.

Excesul de sulfocianură formează cu ionul feric complexul colorat în roșu $FeSCN^{2+}$ după reacția :

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}.$$

Pentru concentrații mici de SCN^- nu se formează complecșii superiori $Fe(SCN)_2^+$, $Fe(SCN)_3$, $[Fe(SCN)_4]^-$ etc., deoarece dintre toți acești complecși, complexul $FeSCN^{2+}$ este cel mai stabil și, în consecință, ceilalți complecși sînt descompuși de ionii Fe^{3+}, de exemplu, după reacția :

$$Fe(SCN)_3 + Fe^{3+} = FeSCN^{2+} + [Fe(SCN)_2]^+$$

și

$$[Fe(SCN)_2]^+ + Fe^{3+} = 2FeSCN^{2+},$$

deoarece :

$$\frac{[[Fe(SCN)_2] + [SCN^-]]}{[Fe(SCN)_3]} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ și } \frac{[FeSCN^{2+}][SCN^-]}{[[Fe(SCN)_2]^+]} = 1 \cdot 10^{-2}.$$

Pentru reacția de disociere a ionului complex $FeSCN^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^-$, constanta de nestabilitate este :

$$K = \frac{[Fe^{3+}][SCN^-]}{[FeSCN^{2+}]} = 5 \cdot 10^{-3}.$$

Dacă se notează cu b concentrația de ion feric la punctul de echivalență, cu $a = [FeSCN^{2+}]$ și cu c concentrația de SCN^- care se adaugă în exces după punctul de echivalență, rezultă că, după formarea complexului $FeSCN^{2+}$,

$[Fe^{3+}]_{rămas} = b - a$ şi $[SCN^-] = c - a$. Înlocuind în expresia legii acţiunii maselor, se obţine :

$$K = \frac{(b-a)\ (c-a)}{a},$$

care, prin dezvoltare, duce la o ecuaţie de gradul II, de forma :

$$a^2 - (c + b + K) \cdot a + bc = 0$$

de unde :

$$a = \frac{c+b+K}{2} \pm \sqrt{\frac{(c+b+K)}{4} - bc}$$

Dacă la punctul de echivalenţă $[Fe^{3+}] = b = 10^{-2}$ şi dacă iniţial o soluţie 10^{-1} n de $AgNO_3$ se titrează cu o soluţie 10^{-1} n de SCN^-, pentru un exces de 0,1% SCN^-, $[SCN^-] = 5 \cdot 10^{-5}$ şi $c+b+K = 5 \cdot 10^{-5} + 10^{-2} + 5 \cdot 10^{-3} = 15{,}05 \cdot 10^{-3}$, deci :

$$a = [FeSCN^{2+}] = \frac{15{,}05 \cdot 10^{-3}}{2} \pm \sqrt{\frac{(15{,}05 \cdot 10^{-3})^2}{4} - 5 \cdot 10^{-7}}.$$

Deoarece valoarea radicalului este $7{,}49 \cdot 10^{-3}$, dacă s-ar lua semnul +, valoarea pentru a ar fi $7{,}53 \cdot 10^{-3} + 7{,}49 \cdot 10^{-3} = 1{,}502 \cdot 10^{-2}$, adică mai mare decît $[SCN^-]$ adăugat, deci o soluţie fără sens fizic, astfel încît se va lua radicalul cu semnul minus şi deci :

$$a = [FeSCN^{2+}] = 7{,}53 \cdot 10^{-3} - 7{,}49 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-5}.$$

Aşadar, în aceste condiţii, adică dacă $[Fe^{3+}] = 10^{-2}$ şi $[SCN^-]_{exces} = 5 \cdot 10^{-5}$ (0,1% exces), numai 80% din excesul de SCN^- trece în combinaţie cu Fe^{3+}. Concentraţia de SCN^- care rămîne va fi :

$$5 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-5} = 10^{-5} = [SCN^-]_{rămas}.$$

Pentru un exces de 1% SCN^-, $[SCN^-] = 4{,}98 \cdot 10^{-4}$ şi $a = [FeSCN^{2+}] = 3{,}3 \cdot 10^{-4}$, adică numai 66% din excesul de SCN^- trece în combinaţie cu Fe^{3+}. Concentraţia SCN^- care rămîne va fi :

$$4{,}98 \cdot 10^{-4} - 3{,}3 \cdot 10^{-4} = 1{,}68 \cdot 10^{-4} = [SCN^-]_{rămas}.$$

Experimental s-a stabilit că, adăugîndu-se 1—2 ml soluţie indicator, se obţine o culoare slab-portocalie, cu 0,01 ml soluţie 10^{-1} n sulfocianură la 100 ml, adică cu un exces de 0,1% SCN^-. Deoarece indicatorul (alaunul feric) în soluţie saturată la rece conţine 40 g la 100 ml, un adaos de 1,2 ml indicator la 100 ml soluţie echivalează cu o soluţie 10^{-2} m Fe^{3+}, adică în aceste condiţii 80% din SCN^- adăugat în exces este trecut în $FeSCN^{2+}$.

Scanned with OKEN Scanner

În concluzie, soluția de Ag^+ se acidulează cu HNO_3 pînă la 0,3—0,5 *n*, se adaugă 1—2 ml soluție saturată de alaun feric sau 1,5—2,5 ml soluție saturată de azotat feric și se titrează, agitîndu-se puternic cu soluție de sulfocianură pînă la apariția unei colorații roz-slab.

Soluția de Ag^+ se acidulează cu HNO_3 incolor $d = 1,2$ deoarece acidul azotic mai concentrat poate conține oxizi de azot care la diluare dau naștere la HNO_2 ($2NO_2 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + HNO_2$), care este un oxidant pentru SCN^- și astfel provoacă erori de titrare.

Soluția va fi oricum cu $pH < 2,0$ deoarece la $pH > 2,0$ ionul Fe^{3+} începe să precipite ca $Fe(OH)_3$. Dacă pentru 100 ml soluție se adaugă 5 ml HNO_3, $d = 1,2$, aciditatea va fi 0,3 *n*, adică tocmai aceea necesară unei bune titrări. Acidul HSCN este un acid destul de tare, astfel încît nu are loc deplasarea anionului SCN– din compusul colorat $FeSCN^{2+}$.

Pentru sensibilizarea reacției dintre Fe^{3+} și excesul de SCN^- în scopul de a sesiza mai ușor sfîrșitul titrării, se adaugă în soluție acetonă sau alcool etilic, cînd o dată cu scăderea constantei dielectrice a dizolvantului, scade și gradul de disociere al complexului $FeSCN^{2+}$ și astfel practic tot excesul de SCN^- este trecut în combinația roșie de $FeSCN^{2+}$.

În același scop se poate adăuga în soluție eter care va extrage compusul $Fe(SCN)_3$, de asemenea roșu, și astfel se va concentra într-un volum redus de dizolvant (eter), cea mai mare parte a compusului roșu repartizat înainte într-un volum mult mai mare de apă. După adaosul de eter se titrează, agitîndu-se, pînă cînd stratul de eter de deasupra soluției apoase rămîne colorat în roz.

4. Dozarea argintului cu o soluție de clorură alcalină sau bromură alcalină în prezența cromatului alcalin ca indicator (Mohr).

Metoda a fost descrisă pentru stabilirea titrului soluției de $AgNO_3$ cu o soluție de clorură alcalină. (p. 384 și 391).

5. Dozarea argintului în prezența indicatorilor de oxido-adsorbție, *Principiul metodei.* Soluția de Ag^+ se titrează cu Br^-, J^- sau SCN^- în prezența Cu^{-+} și benzidinei, toluidinei, *o*-dianisidinei sau derivaților acestora. Excesul de Br^-, J^- sau SCN^- dau naștere unei combinații colorate (albastre etc.), care se adsoarbe la suprafața precipitatului de AgBr, AgJ sau AgSCN.

Celelalte considerații în legătură cu acești indicatori au fost expuse la p. 376.

Modul de lucru. În soluția neutră sau slab acidă ($pH = 4 - 5$) de $AgNO_3$, aproximativ 10^{-1} *n*, se adaugă 0,5 ml soluție 1% de $Cu(NO_3)_2$, apoi cîteva picături dintr-o soluție de *o*-dianisidină 1% în alcool, precum și 1 ml acid acetic glacial. Se diluează apoi cu apă la 40 ml și se titrează cu o soluție de KSCN 10^{-1} *n*, pînă cînd culoarea precipitatului trece în albastru sau roșu-albăstrui.

Pentru soluții mai diluate de Ag^+, de exemplu 10^{-2} *n*, la punctul de echivalență precipitatul se va colora în roz.

Pentru titrarea soluțiilor și mai diluate de Ag^+, pînă la $10^{-3}n$, se adaugă 2 ml soluție 2% de $Cu(NO_3)_2$ și două picături dintr-o soluție de acid citric,

Scanned with OKEN Scanner

precum şi baza organică, după care se titrează cu o soluţie 10^{-2} *n* de KSCN, pînă cînd precipitatul se va colora în albastru-deschis.

În locul *o*-dianisidinei se poate folosi acetatul de benzidină şi sulfatul de benzidină, pentru titrarea cu iodură în prezenţă de $Cu(NO_3)_2$, sau pentru titrarea cu bromură în prezenţă de $Cu(CH_3COO)_2$.

În cazul acestor substanţe, la punctul de echivalenţă precipitatul de AgJ îşi schimbă culoarea din galben-verzui în albastru-verzui, iar precipitatul de AgBr îşi schimbă culoarea din galben-deschis în verde.

În prezenţa acestor indicatori se pot titra exact soluţii de $AgNO_3$ de concentraţie de la 10^{-1} *n* pînă la 10^{-3} *n*.

Pentru obţinerea indicatorului de oxido-adsorbţie se poate folosi şi benzidina sau toluidina. În acest scop, soluţia neutră de $AgNO_3$, sau în prealabil neutralizată cu acetat de sodiu pînă la $pH \approx 7{,}5$, se acidulează cu acid acetic glacial (5 ml pentru o soluţie 10^{-1} *n* de $AgNO_3$, 1 ml pentru 10^{-2} *n* şi 0,5 ml pentru 10^{-3} *n*)şi apoi se adaugă 0,5 ml soluţie 5% de $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ în apă, precum şi şase picături dintr-o soluţie de toluidină (1 g toluidină în 200 ml alcool de 95% cu 1 ml acid acetic glacial). Se titrează apoi cu o soluţie de KSCN pînă cînd precipitatul de Ag SCN se colorează în albastru-închis. Eroarea de lucru este de $\pm$ 0,5%.

6. Dozarea zincului cu ferocianură de potasiu în prezenţa indicatorului de adsorbţie (I. Tananaev, M. Georgobiani). *Principiul metodei.* Sărurile de zinc precipită cu ferocianură de potasiu, ferocianura de zinc şi de potasiu, după următoarea reacţie :

$$3ZnX_2 + 2K_4[Fe(CN)_6] = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 6KX.$$

În prezenţa unui indicator de adsorbţie potrivit, precipitatul de ferocianură de zinc şi potasiu se va colora.

În scopul trecerii acestui precipitat din forma coloidă mult mai solubilă în forma mai greu solubilă, titrarea se efectuează la 60—65°C.

Modul de lucru. Soluţia neutră sau adusă la neutralitate a sării de zinc, de concentraţie aproximativ $10^{-1} - 5 \cdot 10^{-2}$ *m*, se titrează la 60—65°C cu o soluţie de ferocianură de potasiu în prezenţa roşului -metil (15—20 picături pentru 20 ml lichid dintr-o soluţie 0,2% în alcool). Precipitatul adsoarbe indicatorul de la început precum şi ionii de Zn^{2+}şi, de aceea, este colorat în roz pînăla punctul de echivalenţă. Cu ferocianura în exces, deci la sfîrşitul titrării, cînd concentraţia în ionii de Zn^{2+} scade mult, precipitatul de ferocianură de zinc şi de potasiu se decolorează. Sărurile de amoniu împiedică titrarea. Ionii Na^+, Co^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} şi Mg^{2+} nu împiedică titrarea dacă soluţia rămîne neutră. Celelalte metale grele împiedică titrarea. Pentru calculul cantităţii de Zn^{2+} se ia în considerare ecuaţia :

$$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2[Fe(CN)_6]^{4-} = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2.$$

7. Dozarea zincului cu ferocianură în prezenţa unui indicator redox. *Principiul metodei* a fost expus la p. 366.

Modul de lucru. Soluţia de sare de zinc se acidulează cu H_2SO_4 pînă la o concentraţie de 1 *n* în acid şi se adaugă apoi 5—10 g $(NH_4)_2SO_4$ pentru

100 ml soluție. Se titrează cu o soluție $2,5 \cdot 10^{-2}$ *m* de $K_4[Fe(CN)_6]$ care conține 150 mg $K_3[Fe(CN)_6]$ la litru, în prezența difenil-aminei sau difenil-benzidinei ca indicator (2—3 picături dintr-o soluție 1% în acid sulfuric concentrat). O dată cu adaosul de soluție de ferocianură și fericianură, potențialul redox al soluției scade și de aceea către sfîrșitul titrării, soluția albastră devine galben-verzuie, apoi revine culoarea albastră-violetă.

Se titrează în continuare cu atenție pînă cînd soluția, o dată decolorată, nu se mai colorează în albastru după 20—30 s. Metoda dă rezultate exacte eroarea ± 0,3) și se poate folosi pentru titrarea soluțiilor foarte diluate de Zn^{2+}, pînă la $5 \cdot 10^{-3}$ *m*. Pentru titrarea soluțiilor de Zn^{2+} diluate se folosește de asemenea o soluție de ferocianură de potasiu diluată în mod corespunzător, deci pînă la $2,5 \cdot 10^{-3}$ *m*.

Ca indicator redox în această titrare se poate folosi și 3,3'-dietil-benzidina, difenil-benzidina (soluție 0,1% respectiv 0,1 g în 20 ml H_2SO_4 conc. diluat cu apoi apă pînă la 100 ml) care virează din albastru în incolor, *o*-dianisidina (0,1 g în 0,5 ml H_2SO_4 și apoi diluat cu apă pînă la 100 ml) — care virează din roșu-brun în albastru-verzui deschis și naftidina (care virează din roșu în incolor).

La titrarea în prezența *o*-dianisidinei în soluție de sării de zinc se adaugă și 10 g NH_4Cl.

8. Dozarea bariului cu sulfat alcalin în prezența indicatorului intern. *Principiul metodei.* Soluția care conține sare de bariu se titrează cu o soluție de sulfat alcalin în prezența rodizonatului de sodiu ca indicator pentru Ba^{2+}. La punctul de echivalență, culoarea soluției se schimbă datorită precipitării ionilor de Ba^{2+} ca $BaSO_4$.

Modul de lucru. În soluția apoasă de sare de bariu se adaugă cinci picături dintr-o soluție apoasă proaspăt preparată 0,25% de rodizonat de sodiu și 1—2 ml alcool. Se titrează apoi cu o soluție slab acidă de sulfat alcalin sau sulfat de amoniu pînă cînd culoarea soluției virează din roșu (rodizonatul de bariu) în galben, dacă soluția sulfatului este neutră, sau din roșu în incolor, dacă soluția sulfatului este acidă.

Obținerea unei soluții de sulfat de potasiu cu titru cunoscut este arătată în cele ce urmează.

Obținerea unei soluții titrate de sulfat de potasiu. Pentru obținerea unei soluții de K_2SO_4 cu titru cunoscut se poate proceda pe două căi :

— prin titrarea soluției ionului care urmează a fi dozat cu ajutorul soluției de K_2SO_4 (Ba^{2+}, Pb^{2+}) după metoda care este descrisă pentru aceste metale, sau

— prin cîntărirea unei anumite cantități de K_2SO_4 care se dizolvă într-un balon cotat și se aduce cu apă la semn. Pentru a-l obține pur, sulfatul de potasiu se recristalizează de 2—3 ori din apă ; cristalele separate prin filtrare se spală o dată cu apă și se usucă apoi la 110°C.

9. Dozarea plumbului cu o soluție de cromat de potasiu. *Principiul metodei.* În soluția care conține sare de plumb se adaugă un exces din soluția titrată de K_2CrO_4 care se retitrează apoi cu o soluție de $Pb(NO_3)_2$, în pre-

Scanned with OKEN Scanner

zenţa Ag_2CrO_4 ca indicator. Cu excesul de $Pb(NO_3)_2$ cromatul de argint se va descompune, deoarece cromatul de plumb este mai greu solubil.

Au loc următoarele reacţii :

$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2KNO_3$$
$$Ag_2CrO_4 + Pb(NO_3)_2 = PbCrO_4 + 2\,AgNO_3.$$

Modul de lucru. În soluţia de sare de plumb neutralizată în prezenţa metiloranjului se adaugă un exces dintr-o soluţie titrată de K_2CrO_4. Se adaugă apoi trei picături dintr-o soluţie 1% de $AgNO_3$, şi se titrează cu o soluţie de $Pb(NO_3)_2$ pînă cînd dispare culoarea roşie-brună a indicatorului, adică a cromatului de argint.

Prezenţa cationilor care precipită cu ionul CrO_4^{2-} împiedică titrarea.

Titrul soluţiei de K_2CrO_4 se stabileşte cu ajutorul unei soluţii titrate de $Pb(NO_3)_2$.

10. Dozarea plumbului cu molibdat în prezenţa indicatorului de adsorbţie (C. Cîndea şi I. Murgulescu). *Principiul metodei.* În soluţie slab acidă, sărurile de plumb precipită cu molibdatul de sodiu, după următoarea reacţie :

$$PbX_2 + MoO_4^{2-} = PbMoO_4 + 2X^-.$$

În prezenţa unui indicator de adsorbţie, precipitatul de molibdat de plumb se va colora la punctul de echivalenţă.

Modul de lucru. Soluţia foarte slab acidă ($5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-2}$ *n*) azotică sau acetică a sării de plumb se titrează cu Na_2MoO_4 în prezenţa eozinei (4—5 picături soluţie apoasă 0,5 % a sării de sodiu), pînă cînd precipitatul de $PbMoO_4$ se colorează în galben.

Metoda dă rezultate exacte şi trebuie să înlocuiască vechea metodă de dozare a plumbului cu molibdat, care foloseşte ca indicator extern soluţia de tanin pe placa de porţelan sau pe hîrtie de filtru, metodă care este cu mult mai greoaie ca, de altfel, toate metodele de titrare la care se foloseşte un indicator extern. Acetatul de plumb se poate titra şi cu molibdat de amoniu. De asemenea, molibdaţii în soluţie acetică (10^{-2} *n*) se pot titra cu acetat de plumb în prezenţa eozinei, ca indicator de adsorbţie. La punctul de echivalenţă, precipitatul de $PbMoO_4$ se colorează în galben.

E. Volumetria prin precipitare hidrolitică

Precipitarea hidrolitică are loc între un cation şi sarea alcalină a unui acid slab (NaA) sau între un anion, respectiv sarea alcalină a unui anionul unui acid slab, şi sarea unei baze slabe cu un acid tare (HCl, HNO_3 etc.).

În prima categorie intră extrem de numeroase reacţii de precipitare ale cationilor grei cu fosfaţii, oxalaţii, carbonaţii, cromaţii, sulfurile alcaline etc.

Scanned with OKEN Scanner

În categoria a doua intră, de asemenea, numeroasele reacții inverse, adică precipitarea fosfaților, carbonaților, oxalaților, cromaților, sulfurilor etc. cu sărurile solubile ale metalelor grele.

Este de semnalat că în scopul titrimetrice aceste reacții sînt puțin folosite. Totuși, fiindcă pot sta la baza unor metode titrimetrice, în cele ce urmează se vor prezenta considerațiile teoretice necesare înțelegerii și întrebuințării acestor metode. Ulterior se vor descrie unele dintre metodele titrimetrice bazate pe aceste reacții.

a. Curba de titrare prin precipitare hidrolitică

Pentru calculul elementelor curbei de titrare prin precipitare hidrolitică, s-ar putea calcula concentrația cationului sau a anionului în diferitele stadii ale titrării, dar mai util este calculul concentrației ionilor de hidrogen, respectiv a pH-ului, deoarece la punctul de echivalență va avea loc o variație bruscă a acestuia, datorită faptului că soluția reactivului cu care se titrează are din cauza hidrolizei o reacție alcalină.

În cazul titrării cationilor cu sărurile alcalinei ale acizilor slabi, pH-ul va crește o dată cu adaosul soluției cu care se titrează, iar în cazul titrării anionilor, respectiv a sărurilor alcaline ale anionilor acizilor slabi, pH-ul va scădea o dată cu adaosul soluției cu care se titrează.

Titrarea unui cation cu o sare alcalină a unui acid slab. Pentru calculul curbei de titrare în acest caz, se ia, de exemplu, precipitarea ionului de Ba^{2+} cu o soluție de K_2CrO_4. În acest scop soluția de $BaCl_2$ sau $Ba(NO_3)_2$ se aduce în prealabil la un pH aproape neutru. Se presupune că pH-ul soluției de $BaCl_2$ este inițial 4, deci $[H^+]_i = 10^{-4}$. De la primul adaos de K_2CrO_4 se formează $BaCrO_4$ după reacția:

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 + 2KCl$$

După formarea cromatului de bariu se stabilește următorul echilibru: $(BaCrO_4)_s \rightleftharpoons (BaCrO_4)_l = Ba^{2+} + CrO_4^{2-}$, iar între ionii de CrO_4^{2-} și ionii de H^+ se va stabili următorul echilibru: $CrO_4^{2-} + H^- \rightleftharpoons HCrO_4^-$. Pentru reacția de disociație reversibilă a acidului cromic pentru treapta a doua:

$$K_2 = \frac{[CrO_4^{2-}] \cdot [H^+[}{[HCrO_4^-]} = 3{,}2 \cdot 10^{-7}.$$

Deci:

$$\frac{[HCrO_4^-]}{[CrO_4^{2-}][H^+]} = \frac{1}{K_2} = \frac{1}{3{,}2 \cdot 10^{-7}}.$$

Dacă se notează cu x concentrația în ioni de H^+ care dispare datorită formării anionului $[HCrO_4^-]$, atunci și $[HCrO_4^-] = x$. $[CrO_4^{2-}]$ va fi dată de produsul de solubilitate al cromatului de bariu, deși datorită reacție

care are drept consecinţă scăderea concentraţiei acestor ioni (legarea lor cu ionii H^+), concentraţia lor va rămîne constantă, pînă la urmă la un anumit pH, datorită deplasării spre dreapta a echilibrului de solubilizare a cromatului de bariu.

Aplicînd legal acţiunii maselor reacţiei reversibile :

$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$$

se va obţine :

$$\frac{x}{[CrO_4^{2-}]\cdot[10^{-4} - x]} = \frac{1}{K_2},$$

de unde :

$$x = \frac{10^{-4}[CrO_4^{2-}]}{K_2 + [CrO_4^{2-}]}.$$

Pentru $[CrO_4^{2-}]$ se pleacă de la :

$$S = [CrO_4^{2-}] \cdot [Ba^{2+}] = 2 \cdot 10^{-10}$$

şi deci :

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{S_{BaCrO_4}}{[Ba^{2+}]}.$$

Înlocuind pe K_2 cu valoarea sa, deci cu $3{,}2 \cdot 10^{-7}$ şi $[CrO_4^{2-}]$ cu valoarea sa calculată pentru diferite momente ale titrării pînă la punctul de echivalenţă inclusiv, se determină x, respectiv $[H^+]$ în soluţie şi apoi valoarea pH-ului. $p\text{H} = -\lg([H^+] - x)$.

Dacă soluţia de $BaCl_2$ este de concentraţie 10^{-1} m şi se titrează cu o soluţie 10^{-1} m de K_2CrO_4, pentru un adaos de 10% reactiv,

$$[Ba^{2+}] = 8{,}18 \cdot 10^{-2},$$

astfel încît :

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{2 \cdot 10^{-10}}{8{,}18 \cdot 10^{-2}} = 2{,}45 \cdot 10^{-9},$$

astfel încît :

$$x = \frac{2{,}45 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-4}}{3{,}2 \cdot 10^{-7} + 2{,}45 \cdot 10^{-9}} = \frac{2{,}45 \cdot 10^{-13}}{3{,}225 \cdot 10^{-7}} = 7{,}60 \cdot 10^{-7}.$$

Deci :

$$[H^+] = 10^{-4} - 7{,}60 \cdot 10^{-7} = 9{,}924 \cdot 10^{-5} \text{ şi } p\text{H} = 4{,}003.$$

În tabela 82 sînt date valorile pH pentru diferite momente ale titrării $BaCl_2$ cu K_2CrO_4.

Scanned with OKEN Scanner

Foarte aproape de punctul de echivalență $[Ba^{2+}]_{BaCrO_4}$ ajunge de ccelaşi ordin de mărime cu $[Ba^{2+}]_{netitrat}$ şi nu se mai poate lua :

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{S_{BaCrO_4}}{[Ba^{2+}]_{netitrat}}.$$

Va trebui să se considere următoarea relaţie :

$$[Ba^{2+}]_{total} = [Ba^{2+}]_{netitrat} + [Ba^{2+}]_{BaCrO_4} = b + y.$$

În acest caz, pentru produsul de solubilitate este valabilă expresia :

$$S_{BaCrO_4} = y(y + b),$$

espectiv :

$$y^2 + by - S_{BaCrO_4} = 0,$$

de unde :

$$y = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + S_{BaCrO_4}} = [Ba^{2+}]_{BaCrO_4} = [CrO_4^{2-}].$$

Concentraţia în ioni de H^+ scade în soluţie ca urmare a reacţiei : $CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$, o dată cu o creştere a concentraţiei ionilor Ba^{2+}. Foarte aproape de punctul de echivalenţă, va trebui deci ca la $[Ba^{2+}]_{netitrat}$ să se adauge nu numai $[Ba^{2+}]_{BaCrO_4}$, ci şi $[Ba^{2+}]_{HCrO_4^-} = x$, deci :

$$[Ba^{2+}]_{total} = [Ba^{2+}]_{netitrat} + [Ba^{2+}]_{BaCrO_4} + [Ba^{2+}]_{HCrO_4^-} = [Ba^{2+}]_{netitrat} + y + x$$

Pentru 99% reactiv,

$$[Ba^{2+}]_{netitrat} = 5{,}02 \cdot 10^{-4} = b,$$

$$y = 4 \cdot 10^{-7} = [Ba^{2+}]_{BaCrO_4} = [CrO^{2+}]$$

şi

$$x = \frac{10^4 \cdot y}{K_2 + y} = \frac{10^{-4} \cdot 4 \cdot 10^{-4}}{3{,}2 \cdot 10^{-7} + 4 \cdot 10^{-7}} = 5{,}56 \cdot 10^{-5},$$

deci :

$$[Ba^{2+}]_{total} = 5{,}02 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-7} + 5{,}56 \cdot 10^{-5} = 5{,}58 \cdot 10^{-4}.$$

Cu ajutorul $[Ba^{2+}]_{total}$ astfel calculat, se recalculează :

$$[Ba^{2+}]_{BaCrO_4} = [CrO_4^{2-}]_{BaCrO_4} = y',$$

precum şi

$$[Ba^{2+}]_{HCrO_4^-} = x'.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a calcula pe :

$$y',\ b' = [Ba^{2+}]_{total} = 5{,}58 \cdot 10^{-4},$$

calculat în primă aproximaţie. Se obţin următoarele valori :

$$y' = 3{,}6 \cdot 10^{-7} = [Ba^{2+}]_{BaCrO_4} = [CrO_4^{2-}]_{BaCrO_4}$$

şi

$$x' = \frac{10^{-4} \cdot 3{,}6 \cdot 10^{-7}}{3{,}2 \cdot 10^{-7} + 3{,}6 \cdot 10^{-7}} = 5{,}3 \cdot 10^{-5},\ \text{iar}\ [H^+]_{rămas} =$$

$$= 10^{-4} - 5{,}3 \cdot 10^{-5} = 4{,}7 \cdot 10^{-5};\ pH = 4{,}33.$$

Pentru 99,9% K_2CrO_4 10^{-1} m adăugat,

$$[Ba^{2+}]_{netitrat} = 5 \cdot 10^{-5},\ y = 3{,}72 \cdot 10^{-6},\ x = 9{,}21 \cdot 10^{-5},$$

deci :

$$[Ba^{2+}]_{total} = 5 \cdot 10^{-5} + 3{,}72 \cdot 10^{-6} + 9{,}21 \cdot 10^{-5} = 1{,}46 \cdot 10^{-4} = b'.$$

După încă o aproximaţie,

$$y' = 1{,}3 \cdot 10^{-6},\ x' = 8{,}02 \cdot 10^{-5}\ \text{şi}\ [H^+]_{rămas} =$$

$$= 10^{-4} - 8{,}02 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-5};\ pH = 4{,}70.$$

Pentru 100% K_2CrO_4 adăugat,

$$[Ba^{2+}] = [CrO_4^{2-}] = y = \sqrt{S_{BaCrO_4}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-10}} = 1{,}4 \cdot 10^{-5},$$

$$x = 9{,}78 \cdot 10^{-5},\ [Ba^{2+}]_{total} = y + x =$$

$$= 1{,}12 \cdot 10^{-4} = b' \cdot y' = 1{,}76 \cdot 10^{-6},\ x' = 8{,}46 \cdot 10^{-5}\ \text{şi}\ [H^+]_{rămas} =$$

$$= 10^{-4} - 8{,}46 \cdot 10^{-5} = 1{,}54 \cdot 10^{-5};\ pH = 4{,}81.$$

După punctul de echivalenţă ionii $HCrO_4^-$ şi excesul de K_2CrO_4 formează o soluţie tampon pentru care:

$$[H^+] = K_2 \cdot \frac{[HCrO_4^-]}{[K_2CrO_4]}$$

Scanned with OKEN Scanner

La punctul de echivalență $[HCrO_4^-] = 8{,}46 \cdot 10^{-5}$ și cum pentru 1% exces reactiv $[K_2CrO_4] = 4{,}98 \cdot 10^{-4}$, iar $x = 8{,}16 \cdot 10^{-5}$ (soluția s-a diluat), se obține:

$$[H^+] = 3{,}2 \cdot 10^{-7} \frac{8{,}16 \cdot 10^{-5}}{4{,}98 \cdot 10^{-4}} = 5{,}24 \cdot 10^{-8} \text{ și } p\text{H} = 7{,}28.$$

Celelalte valori de pH după punctul de echivalență sînt trecute în tabela 82.

În figura 50 este reprezentată curba de titrare corespunzătoare acestei titrări, iar în tabela 82 sînt arătate datele acestei titrări.

Pentru titrarea inversă, adică a sărurilor cu hidroliză alcalină cu soluțiile sărurilor metalelor grele cu acizi tari, curba de precipitare ar fi orientată invers. În concluzie, titrarea prin precipitarea hidrolitică a cationilor este însoțită de o variație bruscă a pH-ului la punctul de echivalență și cu cît această variație bruscă a pH-ului va fi mai mare, cu atît titrarea va fi mai exactă.

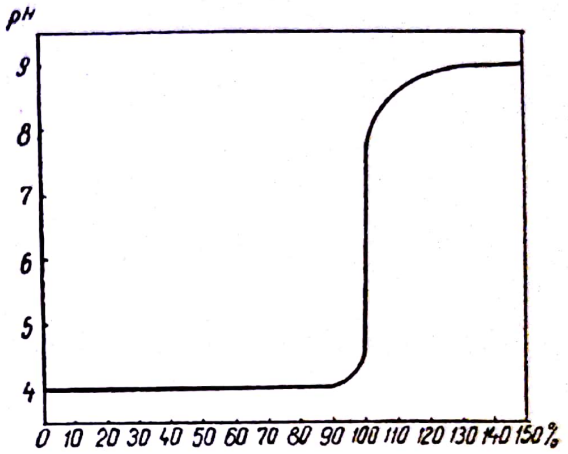


Fig. 50. Curba de titrare a $BaCl_2$ cu K_2CrO_4.

Tabela 82

Valorile pH la titrarea $BaCl_2$ cu K_2CrO_4

% reactiv adăugat	$[Ba^{2+}]$	pH	% reactiv adăugat	$[Ba^{2+}]$	pH
0	10^{-1}	4,00	99,9	$1{,}46 \cdot 10^{-4}$	4,70
10	$8{,}18 \cdot 10^{-2}$	4,003	100	$1{,}12 \cdot 10^{-4}$	4,81
20	$6{,}67 \cdot 10^{-2}$	4,004	100,1	$4{,}00 \cdot 10^{-6}$	6,27
50	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$	4,01	101	$4{,}05 \cdot 10^{-7}$	7,28
80	$1{,}11 \cdot 10^{-2}$	4,02	110	$4{,}20 \cdot 10^{-8}$	8,28
90	$5{,}26 \cdot 10^{-3}$	4,05	150	$1{,}00 \cdot 10^{-8}$	8,97
99	$5{,}58 \cdot 10^{-4}$	4,33			

Din expresia pentru calculul concentrației ionilor de H^+ consumați în reacția $A^{n-} + H^+ \rightleftharpoons AH^{(n-1)-}$,

$$K = \frac{[HA^{(n-1)-}]}{[A^{n-}][H^+]} = \frac{1}{K_n},$$

(K_n corespunde la a n-a treaptă de disociație a acidului). Pentru:

$$x = \frac{10^{-4} \cdot [CrO_4^{2-}]}{K_2 + [CrO_4^{2-}]},$$

se vede că cu cît K_n este mai mic, respectiv cu cît produsul de solubilitate este mai mic, cu atît variația pH-ului în jurul punctului de echivalență va fi mai mare.

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea ultimei constante de disociaţie K_n are importanţă nu numai pentru valorile pH-ului pînă la punctul de echivalenţă, dar şi după, deoarece, cu cît este mai mic K_n, cu atît sarea sa alcalină Na_nA va fi mai hidrolizată şi variaţia pH-ului, imediat după punctul de echivalenţă, va fi mai mare.

Pentru formarea precipitatelor de forma MeA, ($MeCO_3$, MeC_2O_4, $MeCrO_4$, MeS),

$$x = \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{K_2 + [A^{2-}]},$$

în care $[H^+]$ este concentraţia iniţială în ioni de H^+, iar:

$$[A^{2-}] = \frac{S_{MeA}}{[Me^{2+}]}.$$

În cazul titrării unui cation B^{m+} cu un anion A^{n-},

$$x = \frac{[H^+] \cdot [A^{n-}]}{K_n + [A^{n-}]},$$

în care $[H^+]$ este concentraţia iniţială în ioni H^+, K_n este ultima constantă de disociaţie a acidului H_nA, iar $[A^{n-}]$ este concentraţia anionului care rezultă prin disocierea porţiunii dizolvate a precipitatului B_nA_m, deci:

$$S_{B_nA_m} = [B^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m \text{ şi } [A^{n-}] = \sqrt[m]{\frac{S_{B_nA_m}}{[B^{m+}]^n}}.$$

Dacă, în loc de $BaCl_2$ sau $Ba(NO_3)_2$, s-ar fi titrat o soluţie de $Ba(CH_3COO)_2$, atunci în reacţia de precipitare:

$$Ba(CH_3COO)_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 + 2CH_3COOK$$

ar fi rezultat o sare cu hidroliza alcalină, ceea ce ar complica nu numai calculul pH-ului, dar ar fi adus şi o variaţie mai mică a pH-ului în jurul punctului de echivalenţă. Într-adevăr, deoarece în acest caz, din reacţia de precipitare apare o sare cu hidroliza alcalină, pH-ul ar fi crescut extrem de puţin pînă la punctul de echivalenţă, deoarece hidroliza acetatului alcalin este numai cu foarte puţin mai puternică decît hidroliza acetatului alcalino-pămîntos, întrucît:

$$Ba(OH)_2 = BaOH^+ + OH^- \quad \text{şi} \quad BaOH^+ \rightleftharpoons Ba^{2+} + OH^-$$

adică în treapta a doua, hidroxidul de bariu nu este o bază total disociată. După punctul de echivalenţă, excesul de K_2CrO_4, de asemenea cu hidroliza alcalină, nu ar fi adus practic nici o variaţie a pH-ului. În acest caz, numai cu ajutorul unui indicator de adsorbţie s-ar putea sesiza sfîrşitul titrării.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă soluția de $Ba(CH_3COO)_2$, slab alcalină din cauza hidrolizei, s-ar aduce la :

$$pH = 4{,}0, \quad [H^+] = 10^{-4},$$

atunci din reacția :

$$Ba(CH_3COO)_2 + 2HCl = BaCl_2 + 2CH_3COOH$$

ar apărea acid acetic care, cu acetatul alcalin care rezultă din reacția de precipitare, ar forma o soluție tampon care s-ar opune creșterii pH-ului și deci, și în acest caz, în jurul punctului de echivalență, variația pH-ului ar fi extrem de redusă.

Reiese clar deci, că un alt factor care are o influență în cazul titrării prin precipitare hidrolitică este anionul cationului care se precipită. Cu cît acest anion corespunde unui acid mai tare, cu atît reacțiile de hidroliză, respectiv soluțiile tampon care pot lua naștere (în cazul aducerii soluției la un pH acid), vor fi mai slabe și variația pH-ului în jurul punctului de echivalență va fi mai puternică, respectiv titrarea va fi mai exactă.

Pentru titrarea anionilor cu soluțiile cationilor cu care dau săruri greu solubile, considerațiile de la titrarea inversă sînt valabile și în acest caz. La o asemenea titrare, pH-ul va scădea o dată cu adaosul soluției cu care se titrează.

b. Indicatori folosiți în volumetria prin precipitare hidrolitică

Indicatorii care se pot folosi în titrimetria prin precipitare hidrolitică pot face parte din următoarele categorii :

1. Indicatori de pH (acido-bazici). În cazul cînd condițiile de titrare sînt bine alese, la punctul de echivalență poate avea loc o variație însemnată a pH-ului și deci, în aceste cazuri, indicatorii de pH sînt cît se poate de indicați pentru sesizarea sfîrșitului reacției. La partea descriptivă se vor arăta indicatorii de pH folosiți.

Din examinarea curbei de titrare prin precipitare hidrolitică, rezultă că $\Delta pH_{(100+e)\%} > \Delta pH_{(100-e)\%}$. Din această cauză, indicatorii de pH (acido-bazici), în titrarea prin precipitare hidrolitică, se aleg astfel încît de preferință să-și schimbe culoarea între 100% și $(100 + e)\%$ reactiv adăugat.

La titrarea sărurilor cu hidroliză alcalină cu soluțiile sărurilor metalelor grele cu acizi tari, $\Delta pH_{(100+e)\%} < \Delta pH_{(100-e)\%}$ și indicatorul de pH se alege de preferință astfel încît să-și schimbe culoarea între $(100 - e)\%$ și 100% reactiv adăugat.

2. Indicatori de adsorbție. Deoarece în aceste titrări apar precipitate, este evident că indicatorii de adsorbție pot fi folosiți și aici. Astfel, fluoresceina și dibrom-fluoresceina se folosesc pentru titrarea Pb^{2+} cu NaOH.

Scanned with OKEN Scanner

3. Indicatori reactivi ai ionilor. Indicatorul este reactiv pentru ionul cu care se titrează şi cu care poate forma fie un precipitat colorat, fie un compus solubil colorat. În primul caz, precipitatul dintre indicator şi ionul cu care se titrează trebuie să fie mai solubil decît precipitatul format între ionul care se titrează şi ionul cu care se titrează. Consideraţiile teoretice în jurul acestei probleme au fost de fapt expuse la indicatorii reactivi ai ionilor în titrimetria prin precipitare nehidrolitică.

Dintre reactivii care dau combinaţii colorate solubile cu ionul cu care se titrează, se poate da ca exemplu difenil-carbazona, pentru titrarea carbonaţilor, oxalaţilor, fosfaţilor şi wolframaţilor alcalini cu $Pb(NO_3)_2$ (R. Ripan). La punctul de echivalenţă, cu ioni de Pb^{2+} în exces, acest reactiv formează o combinaţie solubilă colorată în albastru.

În cele ce urmează se vor descrie unele metode de titrare bazate pe reacţii de precipitare hidrolitică.

c. Dozări prin reacţii de precipitare hidrolitică

1. Dozarea bariului prin precipitare cu o soluţie de cromat alcalin. *Principiul metodei* a fost arătat la expunerea consideraţiilor teoretice relative la precipitarea hidrolitică. Are loc reacţia:

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = BaCrO_4$$

Modul de lucru. Soluţia sării de bariu de concentraţie aproximativ 10^{-1} *m* se neutralizează în prezenţa roşului-metil (2—4 picături soluţie 0,1 % în pînă la roşu ($pH \approx 4$). Se titrează la rece cu o soluţie de K_2CrO_4 10^{-1} *m*, pînă la virajul culorii indicatorului din roşu în galben ($pH \approx 6{,}2$). Prezenţa sărurilor de amoniu şi a altor cationi care formează precipitate cu ionul CrO_4^{2-} la *p*H-ul de lucru împiedică titrarea.

Deoarece precipitatul care rezultă în titrare este galben, nu se poate folosi un indicator a cărui culoare după viraj este complementară cu galbenul, de exemplu turnesolul, verdele de bromcresol etc.

2. Dozarea bariului prin titrare cu carbonat de sodiu. *Principiul metodei* constă în precipitarea ionului de Ba^{2+} cu ionul carbonat, după reacţia: $BaX_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2NaX$ ($X = Cl^-$, NO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^-). După punctul de echivalenţă are loc o creştere puternică a *p*H-ului, datorită excesului de carbonat, sare cu o puternică hidroliză alcalină.

Modul de lucru. Se dizolvă sarea de bariu şi se neutralizează în prezenţa metiloranjului (galben, deci $pH \approx 4{,}5$); se adaugă apoi alcool de 95% pînă la jumătate din volumul soluţiei şi se titrează cu o soluţie de Na_2CO_3 10^{-1} *m* în prezenţa fenolftaleinei pînă la roşu-persistent.

Sărurile de amoniu împiedică titrarea, deoarece la *p*H-ul alcalin la care fenolftaleina este colorată în roşu, poate avea loc reacţia $NH_4X + Na_2CO_3 = NH_4NaCO_3 + NaX$. (Reacţia se petrece de fapt prin intermediul echilibrului de hidroliză a Na_2CO_3).

Metalele care cu ionul carbonat formează carbonați greu solubili împiedică de asemenea titrarea.

3. Obținerea unei soluții titrate de carbonat de sodiu. Titrul soluției de Na_2CO_3 se stabilește fie cu ajutorul unei soluții titrate a ionului care urmează a se doza prin precipitare cu soluția de Na_2CO_3 în aceleași condiții, fie prin titrare cu HCl (în prezență de metiloranj).

Titrul soluției de Na_2CO_3 exprimat în Me^{m+} se micșorează în contact cu aerul, din cauza acțiunii bioxidului de carbon, după reacția : $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$ și, de aceea, soluția se păstrează la adăpost de CO_2, respectiv titrul se verifică din timp în timp cu o soluție a ionului metalic care se dozează (Ba^{2+}, Pb^{2+} etc.).

4. Dozarea plumbului prin precipitare cu o soluție de carbonat de sodiu. *Principiul metodei* constă în precipitarea ionului de Pb^{2+} cu ionul CO_3^{2-}, după reacția : $Pb(NO_3)_2 + CO_3^{2-} = PbCO_3 + 2NO_3^-$. Excesul de carbonat de sodiu, după punctul de echivalență, din cauza hidrolizei alcaline aduce o creștere puternică a *p*H-ului.

Modul de lucru. În soluția slab acidă de azotat de plumb se adaugă 0,5 ml soluție de fenolftaleină 0,1% în alcool. Se aduce la fierbere și se titrează repede cu o soluție de Na_2CO_3 pînă la roz-persistent, agitîndu-se continuu. Se adaugă apoi un volum egal de apă, se aduce din nou la fierbere, adăugîndu-se din nou 0,5 ml soluție indicator, după care se titrează în continuare pînă la roz-slab-persistent. Eroarea de titrare este pînă la $\pm$ 0,2% față de metoda gravimetrică cu sulfat.

5. Dozarea zincului prin precipitare cu sulfură de sodiu. *Principiul metodei* constă în precipitarea zincului în soluție slab acidă cu o soluție de sulfură de sodiu, după reacția :

$$ZnX_2 + Na_2S = ZnS + 2NaX (X^- = Cl^-,\ SO_4^{2-},\ NO_3^-).$$

După punctul de echivalență, excesul de Na_2S aduce o creștere puternică a *p*H-ului care se sesizează cu ajutorul unui indicator.

Modul de lucru. Soluția de sare de zinc în concentrație $10^{-1} - 10^{-2}$ *m* se neutralizează în prezența roșului metil pînă la roșu (2—4 picături dintr-o soluție 0,2% în alcool). Se titrează cu o soluție de Na_2S pînă cînd culoarea indicatorului trece în galben. Metoda dă rezultate cu erori pînă la $\pm$ 0,2%.

6. Dozarea sulfatului prin precipitare cu clorură de bariu. Dozarea sulfatului cu ajutorul unei soluții titrate de $BaCl_2$ se poate efectua prin mai multe metode. În cele ce urmează se va descrie numai *metoda cu cromat* (A. Vinogradov, A. Solovieva).

Principiul metodei se bazează pe titrarea cu ajutorul unei soluții de K_2CrO_4, a clorurii de bariu, adăugată în exces soluției de sulfat. Titrarea se face în același vas.

Modul de lucru. În soluția acidă a sulfatului se adaugă un exces dintr-o soluție de $BaCl_2$, după care se neutralizează în prezența roșului-metil (2—4 picături dintr-o soluție 0,1% în apă astfel încît indicatorul

să rămînă roşu (pH $\approx$ 4). Se titrează la rece excesul de $BaCl_2$ cu o soluţie de K_2CrO_4, pînă la trecerea culorii indicatorului din roşu în galben. Au loc următoarele reacţii:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4 \quad \text{şi} \quad Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = BaCrO_4.$$

Prezenţa sărurilor de amoniu, a carbonaţilor, fosfaţilor, oxalaţilor, precum şi a altor săruri care precipită cu Ba^{2+} şi a substanţelor colorate împiedică titrarea.

Sărurile ferice de asemenea împiedică titrarea, dar prin precipitare cu $CaCO_3$ şi filtrare ulterioară, ionul Fe^{3+} este îndepărtat.

Excesul de $BaCl_2$ se poate doza de asemenea printr-o precipitare hidrolitică cu o soluţie de Na_2CO_3. În acest caz soluţia de sulfat se neutralizează în prezenţa metiloranjului (galben, deci pH $\approx$ 4,5) şi se precipită la cald cu un exces dintr-o soluţie titrată de $BaCl_2$, într-un balon cotat. După răcire se aduce cu apă la semn, se filtrează şi într-o cotă-parte se dozează excesul de $BaCl_2$ cu ajutorul unei soluţii de Na_2CO_3 10^{-1} n, după ce în prealabil s-a adăugat un volum de alcool egal cu jumătate din volumul acestei porţiuni de filtrat. Titrarea se efectuează în prezenţa fenolftaleinei (2—4 picături soluţie 0,1% în alcool) pînă la roşu-persistent. Concentraţia soluţiei în SO_4^{2-} trebuie să fie de cel mult 0,15 g şi de cel puţin 0,05 g pentru 100 ml.

Titrarea este împiedicată de prezenţa sărurilor de amoniu, deoarece peste pH-ul de hidroliză al acestora, pH $\approx$ 5 pentru $(NH_4)_2SO_4$ şi NH_4Cl, carbonatul de sodiu va reacţiona cu acestea după reacţia:

$$NH_4X + Na_2CO_3 = NaX + NaNH_4CO_3.$$

Prezenţa metalelor care formează carbonaţi greu solubili împiedică de asemenea titrarea.

V. Volumetria prin reacţii cu formare de complecşi. Complexometria

Pentru ca o reacţie cu formare de complex să poată fi utilizată în analiza volumetrică, trebuie ca stabilitatea complexului format la punctul de echivalenţă să fie suficient de mare, deoarece numai în acest caz, variaţia proprietăţii P la care este sensibil indicatorul va fi suficient de mare, iar virajul acestuia va fi net şi uşor de observat.

Proprietatea care interesează în titrimetria prin precipitare va fi concentraţia ionului metalic [M], respectiv exponentul metalic $pM = -\lg [M]$. Indicatorii folosiţi vor fi sensibili la variaţia valorii pM şi a raportului $\frac{\Delta pM}{\Delta V}$, respectiv ΔpM în jurul punctului de echivalenţă va fi suficient de mare numai dacă complexul format va fi destul de stabil.

Din punctul de vedere al analizei volumetrice, toate metodele care folosesc reacţii cu formare de complecşi se pot împărţi în două mari grupe: A) metode care folosesc reacţii de formare în trepte a complecşilor şi B) metode care folosesc reacţii în care complexul nu se formează în trepte.

Teoria şi descrierea metodelor din prima grupă formează ceea ce s-ar putea numi complexometria veche, clasică. Metodele din a doua grupă folosesc reacţii în care de fapt se formează complecşi interni, chelatici, din care motiv aceste metode s-ar putea denumi chelatometrice. Considerînd însă că toate aceste reacţii sînt în ultimă analiză reacţii cu formare de complecşi, denumirea de metode complexometrice care se atribuie acestor titrări este pe deplin justificată.

A. Volumetria care utilizează reacţii cu formare de complecşi în trepte

În general, reacţiile cu formare de complecşi în trepte folosite în volumetrie sînt de următoarele patru tipuri:

1) $nX^{p-} + M^{m+} \rightleftharpoons [MX_n]^{m-np}$

de exemplu: $2CN^- + Ag^+ \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$

2) $M^{m+} + nA \rightleftharpoons [MA_n]^{m+}$

de exemplu: $Ni^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_4]^{2+}$

3) $[MA_n]^{m+} + {}_qX^{p-} \rightleftharpoons [MX_q]^{m-qp} + nA$

de exemplu : $[Ni(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^{1-} \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-} + 4NH_3$

4) $pM^{m+} + npA + mX^{p-} = [MA_n]_pX_m$

de exemplu : $Co^{2+} + 4Py + 2SCN^- = [CoPy_4](SCN)_2$.

După cum se vede, reacţiile din a patra categorie duc la formarea unui precipitat, dar care este totodată şi un complex.

Din acest motiv şi metodele care folosesc asemenea reacţii au fost incluse între metodele complexometrice.

Reacţiile din categoria a doua se folosesc pentru a trece cationul M^{m+} într-un complex mai puţin stabil, de obicei colorat, $[MA_n]^{m+}$, care apoi, cu un adend anionic X^{p-}, este trecut într-un complex mai stabil, conform reacţiei (3).

Reacţiile din prima categorie se folosesc în titrarea directă, adică se titrează soluţia unui adend anionic cu soluţia unui cation.

a. Curba de titrare

Pînă la punctul de echivalenţă, în soluţie există complexul şi excesu de adend (netitrat). Pe măsură ce titrarea evoluează spre punctul de echivalenţă, disociaţia complexului $[MX_n]^{m-np}$ va fi tot mai puţin retrogradată sub influenţa adendului X^{p-}, a cărei concentraţie scade treptat

Din expresia constantei de nestabilitate a complexului :

$$K = \frac{[M^{m+}]\,[X^{p-}]^n}{[MX_n]^{m-np}},$$

se obţine :

$$[M^{m+}] = K\,\frac{[MX_n]^{m-np}}{[X^{p-}]^n} = K \cdot \frac{c}{[X^{p-}]^n}.$$

Concentraţia c a complexului format, precum şi aceea a adendului X^{p-}, $[X^{p-}]$, se poate calcula în fiecare moment al titrării, în funcţie de cantitatea de reactiv adăugată.

La punctul de echivalenţă, se presupune că în soluţie se află numai complexul $[MX_n]^{m-np}$ şi cum $[X^{p-}] = n\,[M^{m+}]$, se poate scrie :

$$K = \frac{[M^{m+}]^{n+1} \cdot n^n}{c},$$

adică :

$$[M^{m+}] = \sqrt[n+1]{\frac{c \cdot K}{n^n}}.$$

După punctul de echivalență se admite că în soluție se află complexul superior format $[MX_n]^{m-np}$ și excesul de reactiv M^{m+}.

În realitate, reacțiile sînt mai complicate. Încă înaintea punctului de echivalență, cînd stabilitatea complexului superior format $[MX_n]^{m-np}$ începe să scadă o dată cu scăderea concentrației adendului, se pot forma și complecși inferiori mai stabili.

După punctul de echivalență, întotdeauna complexul format fie că este descompus de excesul de reactiv M^{m+}, cu formarea unui precipitat, ca, de exemplu :

$$[HgJ_4]^{2-} + Hg^{2+} = 2HgJ_2,$$

fie că este precipitat, ca, de exemplu, în cazul :

$$[Ag(CN)_2]^- + Ag^+ = Ag[Ag(CN)_2],$$

fie că este trecut sub formă de complecși inferiori, ca, de exemplu :

$$3[Hg(CN)_4]^{2-} + Hg^{2+} = 4[Hg(CN)_3]^-.$$

În cazul cînd în apropierea punctului de echivalență se pot forma complecși inferiori, variația de pM, adică ΔpM este în general mică, iar indicatorul va avea un viraj puțin net și titrarea nu va fi prea precisă.

În cazul în care cu excesul de reactiv M^{m+} se formează un precipitat, sfîrșitul titrării se poate sesiza datorită opalescenței care apare în momentul respectiv. Adeseori formarea precipitatelor amintite are loc chiar înaintea punctului de echivalență, după cum se va arăta ulterior.

Evident, dacă complexul nu s-ar descompune, în funcție de stabilitatea sa, în jurul punctului de echivalență s-ar putea produce variații mari de pM. Dar acesta este un caz numai teoretic posibil la complecșii care se formează în trepte. Cazurile reale sînt acelea descrise anterior.

Fie acum titrarea :

$$4J^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons [HgJ_4]^{2-},$$

pentru care :

$$K = \frac{[Hg^{2+}][J^-]^4}{[[HgJ_4]^{2-}]} = 5 \cdot 10^{-31}.$$

Inițial $[J^-] = 4 \cdot 10^{-1}$ m și se titrează cu ioni Hg^{2+} de concentrație 10^{-1} m.

Pînă la punctul de echivalență :

$$[Hg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-31} \frac{c}{[J^-]^4} \cdot$$

De exemplu, pentru 10% reactiv adăugat:

$$[J^-]_{rămas} = 3{,}27 \cdot 10^{-1},$$

$$[[HgJ_4]^{2-}] = 9{,}1 \cdot 10^{-3}$$

și

$$[Hg^{2+}] = 4 \cdot 10^{-31}\,;\ pHg = 30{,}4.$$

La punctul de echivalență,

$$[[HgJ_4]^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2}$$

și

$$[Hg^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-31}}{4^4}} = 1{,}58 \cdot 10^{-7}\,;\quad pHg = 6{,}80.$$

Rezultă, deci, că la punctul de echivalență ar trebui ca:

$$[J^-] = 4\,[Hg^{2+}] = 4 \times 1{,}58 \cdot 10^{-7} = 6{,}32 \cdot 10^{-7}.$$

Dacă:

$$[Hg^{2+}] = 1{,}58 \cdot 10^{-7}$$

și

$$[J^-] = 6{,}32 \cdot 10^{-7},$$

produsul:

$$[Hg^{2+}]\,[J^-]^2 = 1{,}58 \cdot 10^{-7} \cdot (6{,}32 \cdot 10^{-7})^2 = 6{,}3 \cdot 10^{-20}.$$

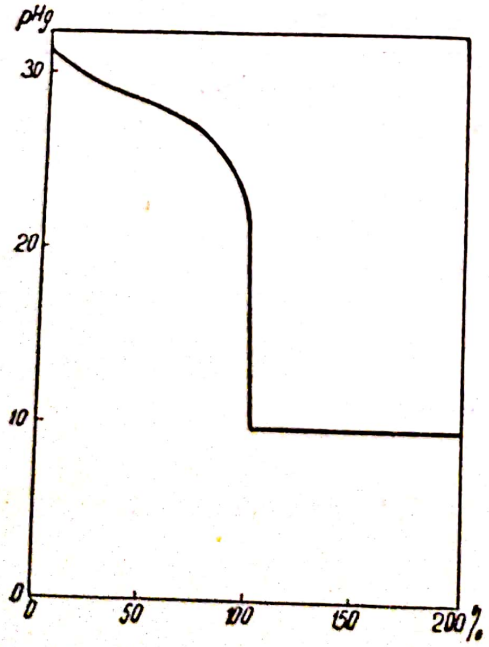


Fig. 51. Curba de titrare a J^- cu Hg^{2+}.

Cum:

$$S_{HgJ_2} = 1{,}18 \cdot 10^{-29},$$

rezultă că produsul de solubilitate al HgJ_2 este realizat chiar înainte de punctul de echivalență, adică înainte de a adăuga 100% reactiv și deci va apărea o opalescență datorită formării precipitatului de iodură mercurică de pe urma reacției:

$$[HgJ_4]^{2-} + Hg^{2+} = 2HgJ_2.$$

Cum în soluția de HgJ_2, $[Hg^{2+}] = c$ și $[J^-] = 2c$, $S = 4c^3$, adică

$$c = \sqrt[3]{\frac{S}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1{,}18 \cdot 10^{-29}}{4}} =$$

$$= 1{,}43 \cdot 10^{-10} = [Hg^{2+}]\,;\ pHg = 9{,}84.$$

Tabela 83

Valorile pHg pentru diferite momente ale titrării J^- cu Hg^{2+}

Hg^{2+} adăugat, în %	$[[HgJ_4]^{2-}]$	$[J^-]$	$[Hg^{2+}]$	pHg
10	$9{,}09\cdot10^{-3}$	$3{,}27\cdot10^{-1}$	$4{,}00\cdot10^{-31}$	30,40
20	$1{,}67\cdot10^{-2}$	$2{,}67\cdot10^{-1}$	$1{,}64\cdot10^{-30}$	29,79
50	$3{,}33\cdot10^{-2}$	$1{,}33\cdot10^{-1}$	$5{,}32\cdot10^{-29}$	28,27
80	$4{,}44\cdot10^{-2}$	$4{,}44\cdot10^{-2}$	$5{,}71\cdot10^{-27}$	26,24
90	$4{,}74\cdot10^{-2}$	$2{,}11\cdot10^{-2}$	$1{,}20\cdot10^{-25}$	24,92
99	$4{,}98\cdot10^{-2}$	$2{,}02\cdot10^{-3}$	$1{,}50\cdot10^{-21}$	20,82
99,9	$4{,}99\cdot10^{-2}$	$2{,}00\cdot10^{-4}$	$1{,}56\cdot10^{-17}$	16,81
100	$5{,}00\cdot10^{-2}$	$2{,}86\cdot10^{-10}$	$1{,}43\cdot10^{-10}$	9,81
100,1		$2{,}86\cdot10^{-10}$	$1{,}43\cdot10^{-10}$	9,81
101		$2{,}86\cdot10^{-10}$	$1{,}43\cdot10^{-10}$	9,81
110		$2{,}86\cdot10^{-10}$	$1{,}43\cdot10^{-10}$	9,81
150		$2{,}86\cdot10^{-10}$	$1{,}43\cdot10^{-10}$	9,81
200		$2{,}86\cdot10^{-10}$	$1{,}43\cdot10^{-10}$	9,81

Se consideră deci că la sfîrșitul titrării (100%)

$$p\text{Hg} = 9{,}84 \text{ și } [J^-] = 2\cdot1{,}43\cdot10^{-10} = 2{,}86\cdot10^{-10}.$$

După punctul de echivalență, se va forma în continuare HgJ_2 și pHg va fi tot 9,81, iar $[J^-] = 2{,}86\cdot10^{-10}$.

Tabela 83 conține valorile pHg pentru diferite momente ale titrării, iar figura 51 reprezintă curba de titrare corespunzătoare.

b. Eroarea de titrare.

Problema erorii de titrare în titrimetria prin formare de complecși în trepte se rezolvă de la caz la caz în funcție de condițiile care permit observarea sfîrșitului titrării. Pentru titrările al căror sfîrșit este observat datorită apariției unui precipitat (opalescență), eroarea de titrare depinde de concentrația adendului în acel moment.

Astfel, pentru titrarea:

$$4J^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons [HgJ_4]^{2-},$$

urmează să se calculeze $[J^-]$ pentru:

$$[Hg^{2+}] = 1{,}43\cdot10^{-10}.$$

Din expresia constantei de disociere a complexului, rezultă:

$$[J^-] = \sqrt[4]{\frac{c\cdot K}{[Hg^{2+}]}}$$

Scanned with OKEN Scanner

și dacă se consideră că se titrează o soluție $4 \cdot 10^{-1}\ m$ de J^- cu o soluție de $10^{-1}\ m$ de Hg^{2+}, $V_1 = 80$ ml și $V_2 = 100$ ml atunci:

$$[[HgJ_4]^{2-}] = \frac{80}{100} \cdot 10^{-1} = 8 \cdot 10^{-2}.$$

Deci:

$$[J^-] = \sqrt[4]{\frac{8 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-31}}{1{,}43 \cdot 10^{-10}}} = 4{,}09 \cdot 10^{-6},$$

Din această concentrație trebuie să se scadă concentrația de J^- care rezultă prin disocierea complexului.

Cum:

$$[J^-]_{complex} = 4\,[Hg^{2+}]_{complex} = 4\,\frac{c \cdot K}{[J^-]^4} = 4\,\frac{8 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-31}}{(4{,}09 \cdot 10^{-6})^4} = 5{,}72 \cdot 10^{-10},$$

rezultă:

$$[J^-]_{titrabil} = 4{,}09 \cdot 10^{-6} - 5{,}72 \cdot 10^{-10} \simeq 4{,}09 \cdot 10^{-6}, \text{ adică}$$

$\frac{100}{1\,000} \cdot 4{,}09 \cdot 10^{-6} = 4{,}06 \cdot 10^{-7}$ moli, cantitate care raportată la

$$\frac{80}{100} \cdot 4 \cdot 10^{-2} = 3{,}2 \cdot 10^{-2} \text{ moli (inițial),}$$

reprezintă o eroare de $-1{,}28 \cdot 10^{-3}$ %. Așadar, apariția opalescenței de HgJ_2 apare pentru (100—0,00128)% reactiv adăugat, practic deci pentru 100%. Titrarea poate fi deci deosebit de exactă.

La titrarea CN^- cu Ag^+, opalescența datorită apariției precipitatului de $Ag[Ag(CN)_2]$ apare cînd $[CN^-] = 1{,}58 \cdot 10^{-6}$ pentru o concentrație inițială a cianurii de $2 \cdot 10^{-1}\ m$. Dacă la începutul titrării volumul soluției este de 50 ml și la sfîrșitul titrării de 60 ml, atunci cantitatea de cianură care se află în soluție este de:

$$\frac{60 \cdot 1{,}58 \cdot 10^{-6}}{1\,000} = 9{,}48 \cdot 10^{-8} \text{ moli.}$$

Pentru a afla cantitatea de CN^- titrabilă trebuie să se scadă cantitatea de CN^- care rezultă prin disocierea complexului $[Ag(CN)_2]^-$ în soluția în care $[CN^-] = 1{,}58 \cdot 10^{-6}$.

Dacă inițial $[CN^-] = 2 \cdot 10^{-1}$, atunci la sfîrșitul titrării:

$$[[Ag(CN)_2]^-] = \frac{50}{60} \cdot \frac{2 \cdot 10^{-1}}{2} = 8{,}33 \cdot 10^{-2}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece constanta de echilibru este :

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]} = 10^{-21},$$

$$[Ag^+] = \frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{[CN^-]^2} \cdot K.$$

Rezultă deci că pentru $[CN^-] = 1{,}58 \cdot 10^{-6}$,

$$[Ag^+] = \frac{8{,}33 \cdot 10^{-2}}{(1{,}58 \cdot 10^{-6})^2} \cdot 10^{-21} = 3{,}34 \cdot 10^{-11}.$$

Deci $[CN^-]$ rezultat din disocierea complexului $[Ag(CN)_2]^-$ va fi $2 \cdot 3{,}34 \cdot 10^{-11} = 6{,}68 \cdot 10^{-11}$, adică în 60 ml există $3{,}91 \cdot 10^{-12}$ mol. Cantitatea titrabilă de CN^- va fi deci :

$$9{,}48 \cdot 10^{-8} - 3{,}91 \cdot 10^{-12} \approx 9{,}48 \cdot 10^{-8} \text{ moli.}$$

Deoarece inițial au fost 10^{-2} moli în 50 ml, eroarea de titrare va fi de $-9{,}48 \cdot 10^{-4}\%$. Deci și în acest caz titrarea poate fi deosebit de exactă.

c) Dozări prin reacții cu formare de complecși în trepte

1. Dozarea cianurilor (Liebig). Dozarea cianurilor solubile se bazează pe următoarea reacție cu ionul Ag^+ :

$$CN^- + Ag^+ = AgCN \quad (1)$$

$$AgCN + CN^- = [Ag(CN)_2]^- \quad (2)$$

respectiv :

$$2CN^- + Ag^+ = [Ag(CN)_2]^-.$$

Aproape de punctul de echivalență, cînd concentrația în dicianoargentoat alcalin crește mult, are loc și reacția de formare a dicianoargentoatului de argint :

$$[Ag(CN)_2]^- + Ag^+ = Ag[Ag(CN)_2] \quad (3)$$

care cu restul de ioni CN^- încă netitrați se dizolvă conform reacției (4) :

$$Ag[Ag(CN)_2] + 2CN^- = 2[Ag[CN)_2]^- \quad (4)$$

Așadar, atîta timp cît în soluție există ioni CN^- în exces, soluția rămîne limpede. Cînd toată cianura a fost trecută cu ajutorul ionilor Ag^+ în complexul $[Ag(CN)_2]^-$, excesul de ioni Ag^+ va precipita dicianoargentoatul

de argint conform reacţiei: $Ag^+ + [Ag(CN)_2]^- = Ag[Ag(CN)_2]$; sfîrşitul titrării este indicat deci de apariţia unui precipitat alb sub forma unei opalescenţe persistente.

Viteza reacţiilor (2) şi (4) scade odată cu scăderea concentraţiei ionilor CN^-, respectiv dispariţia precipitatului ($AgCN$ şi $Ag[Ag(CN)_2]$) are loc tot mai greu pe măsură ce titrarea evoluează. De aceea, spre sfîrşitul titrării soluţia se agită bine pentru ca reacţiile (2) şi (4) să poată avea loc.

Persistenţa opalescenţei în aceste condiţii de lucru (agitare suficient de îndelungată) indică prezenţa precipitatului de $Ag[Ag(CN)_2]$, adică sfîrşitul titrării.

La punctul de echivalenţă, în soluţie nu există decît ioni $[Ag(CN)_2]^-$ [conform reacţiei (2)], care se disociază astfel:

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-,$$

reacţie pentru care:

$$K_{complex} = \frac{[Ag^+]\cdot[CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]} = 10^{-21}.$$

Din aceasta rezultă deci că $[CN^-] = 2[Ag^+]$ şi înlocuind:

$$K_{complex} = \frac{4[Ag^+]^3}{[[Ag(CN)_2]^-]},$$

deci:

$$[Ag^+] = \sqrt[3]{K_{complex}\frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{4}}$$

la punctul de echivalenţă.

În cazul cînd concentraţia iniţială a ionilor CN^- este, de exemplu, $4\cdot10^{-1}\ m$ şi se titrează cu o soluţie $2\cdot10^{-1}\ m$ de Ag^+, rezultă că la echivalenţă $[[Ag(CN)_2]^-] = 10^{-1}$ şi prin urmare:

$$[Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{10^{-21}\cdot10^{-1}}{4}} = 2{,}92\cdot10^{-8}; \quad pAg = 7{,}53.$$

Pentru a calcula $[Ag^+]$ de la care începe să se formeze $Ag[Ag(CN)_2]$ se pleacă de la produsul de solubilitate al precipitatului:

$$S = [Ag^+]\cdot[[Ag(CN)_2]^-] = 4\cdot10^{-12},$$

de unde:

$$[Ag^+] = \frac{S}{[[Ag(CN)_2]^-]} = \frac{4\cdot10^{-12}}{10^{-1}} = 4\cdot10^{-11}; \qquad pAg = 10{,}40.$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece $[Ag^+]$ crește în decursul titrării pe măsură ce scade $[CN^-]$, rezultă că precipitatul de $Ag[Ag(CN)_2]$ apare înainte ca reacția (2) să fi avut loc în întregime. Pentru a calcula concentrația $[CN^-]$ încă netitrată se procedează în modul următor: din reacția de disociere a complexului $[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$, prin intermediul constantei de nestabilitate se calculează $[CN^-]$; deci:

$$K_{complex} = \frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]},$$

de unde:

$$[CN^-] = \sqrt{\frac{K_{complex}[[Ag(CN)_2]^-]}{[Ag^+]}} = \sqrt{\frac{10^{-21} \cdot 10^{-1}}{4 \cdot 10^{-11}}} = 1{,}58 \cdot 10^{-6}.$$

Deoarece punctul de echivalență este foarte aproape s-a luat:

$$[Ag(CN)_2]^- = 10^{-1}.$$

Așadar, în momentul în care apare precipitatul de $Ag[Ag(CN)_2]$ în soluție, $[CN^-] = 1{,}58 \cdot 10^{-6}$.

Eroarea de titrare este și mai scăzută, deoarece va fi necesar un mic exces din soluția de Ag^+ ca să se formeze o cantitate suficientă de precipitat de $Ag[Ag(CN)_2]$ pentru a putea fi ușor observat în soluție (opalescența).

După punctul de echivalență (începutul formării $Ag[Ag(CN)_2]$), $[Ag^+]$ crește mereu, o dată cu scăderea concentrației ionilor $[Ag(CN)_2]^-$, după cum reiese din relația:

$$[Ag^+] = \frac{S}{[[Ag(CN)_2]^-]}.$$

De exemplu, pentru un adaos de Ag^+ în exces de 10%.

$$[[Ag(CN)_2]^-] = 8{,}58 \cdot 10^{-2}$$

și deci:

$$[Ag^+] = \frac{4 \cdot 10^{-12}}{8{,}58 \cdot 10^{-2}} = 4{,}66 \cdot 10^{-11}; \; pAg = 10{,}33.$$

Pentru 50% exces de Ag^+,

$$[[Ag(CN)_2]^-] = 3{,}33 \cdot 10^{-2}$$

și deci:

$$[Ag^+] = \frac{4 \cdot 10^{-12}}{3{,}33 \cdot 10^{-2}} = 1{,}20 \cdot 10^{-10}; \; pAg = 9{,}92.$$

Pentru 100% exces de Ag^+, în soluție nu mai există decît ioni $[Ag(CN)_2]^-$ proveniți din disocierea precipitatului aflat în soluție și prin urmare:

$$[Ag^+] = \sqrt{S} = 2 \cdot 10^{-6}; \; pAg = 5{,}70.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a trasa curba de titrare va trebui să se calculeze $[Ag^+]$ respectiv pAg, înainte de punctul de echivalenţă.

Deoarece pînă la punctul de echivalenţă, în soluţie sînt molecule de cianură solubilă şi dicianoargentoat solubil, $[Ag^+]$ se va calcula plecînd de la expresia constantei de nestabilitate în reacţia de disociere a complexului :

$$K_{complex} = \frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]},$$

de unde :

$$[Ag^+] = K_{complex} \cdot \frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{[CN^-]^2}.$$

Curba de titrare trasată cu ajutorul datelor din tabela 84 este reprezentată în figura 52.

Tabela 84

Titrarea soluţiei de CN^- ($2 \cdot 10^{-1}$ *m*) cu $AgNO_3$ 10^{-1} *m*

Ag^+ adăugat, în %	$[CN^-]$	$[[Ag(CN)_2]^-]$	$[Ag^+]$	*p*Ag
0	$4 \cdot 10^{-1}$	—	—	—
10	$3{,}09 \cdot 10^{-1}$	$1{,}82 \cdot 10^{-2}$	$1{,}91 \cdot 10^{-22}$	21,72
50	$1{,}33 \cdot 10^{-1}$	$6{,}67 \cdot 10^{-2}$	$3{,}77 \cdot 10^{-21}$	20,42
90	$2{,}10 \cdot 10^{-2}$	$8{,}47 \cdot 10^{-2}$	$1{,}92 \cdot 10^{-19}$	18,72
99	$2{,}01 \cdot 10^{-3}$	$9{,}96 \cdot 10^{-2}$	$2{,}47 \cdot 10^{-17}$	16,61
99,9	$2{,}001 \cdot 10^{-4}$	$9{,}99 \cdot 10^{-2}$	$2{,}50 \cdot 10^{-15}$	14,60
110	—	$8{,}58 \cdot 10^{-2}$	$4{,}66 \cdot 10^{-11}$	10,33
150	—	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$	$1{,}20 \cdot 10^{-10}$	9,92
200	—	$2{,}00 \cdot 10^{-6}$	$2{,}00 \cdot 10^{-6}$	5,70

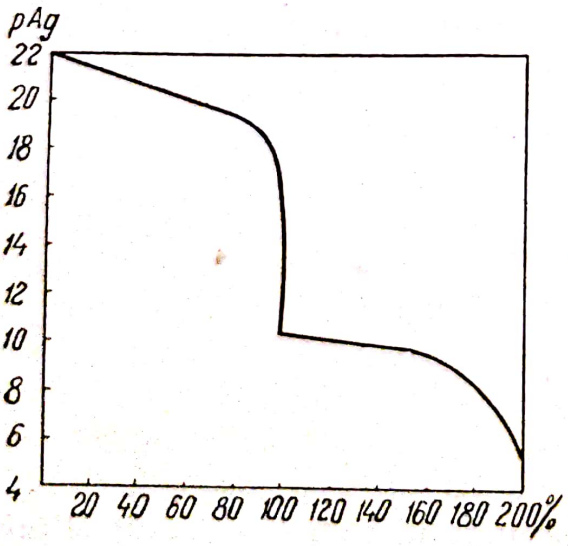


Fig. 52. Curba de titrare a cianurilor cu formare de complecşi.

Pentru a observa mai bine apariţia opalescenţei, se aşază vasul în care se face titrarea pe fond negru (hîrtie) sau se priveşte soluţia aducînd vasul în faţa unui fond negru.

Obţinerea şi stabilirea titrului soluţiei de azotat de argint se face aşa cum s-a arătat la pagina 382 pentru dozarea halogenurilor şi pseudo-halogenurilor.

Pentru efectuarea calculelor analizei trebuie să se ia în considerare reacţia :

$$Ag^+ + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^-,$$

deci un echivalent de Ag^+ respectiv de $AgNO_3$, pentru doi ioni-gram de

CN^-, respectiv pentru doi moli de cianură de potasiu sau cianură de sodiu. Deci, în această titrare echivalentul CN^- va fi $2CN^-$.

Dacă, de exemplu, se titrează cu o soluție $10^{-1}\,m$ de $AgNO_3$, cu factorul F, n ml din soluție vor corespunde unei cantități de cianură; din proba luată în lucru, astfel:

$$g\ MeCN = \frac{n \cdot F \cdot MeCN}{5\,000},$$

sau

$$g\ MeCN = \frac{2n \cdot T \cdot MeCN}{169{,}888}.$$

Așa după cum s-a spus, aproape de punctul de echivalență, precipitatul de $Ag[Ag(CN)_2]$ se dizolvă greu, deoarece cianura rămasă este în concentrații din ce în ce mai mici; pentru sesizarea mai ușoară și mai precisă a punctului de echivalență se lucrează în modul următor (Dénigès): în soluția de cianură se adaugă hidroxid de amoniu, astfel încît soluția să fie puternic amoniacală și se mai adaugă o soluție de KJ. Excesul de Ag^+ nu poate forma cu $[Ag(CN)_2]^-$ precipitatul de $Ag[Ag(CN)_2]$, deoarece acesta se dizolvă în amoniacul care se află în soluție; în schimb cu iodura se va forma un precipitat (opalescență) de AgJ, care nu se dizolvă în amoniac și astfel sfîrșitul titrării se observă cu mult mai ușor.

În prezență de amoniac, o dată cu adaosul soluției de $AgNO_3$ se formează complexul $[Ag(NH_3)_2]^+$ pentru care:

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 9{,}31 \cdot 10^{-8} = \frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{c}$$

Dacă admitem că $[NH_3] = 10^{-1}$, atunci:

$$[Ag^+] = \frac{K \cdot c}{[NH_3]^2}$$

La un exces de 0,1% soluție $10^{-1}\,m$ de $AgNO_3$, $[Ag^+] = 4{,}97 \cdot 10^{-5}$ și deci $[[Ag(NH_3)_2]^+] = 4{,}97 \cdot 10^{-5}$, astfel încît:

$$[Ag^+] = \frac{9{,}31 \cdot 10^{-8} \cdot 4{,}97 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}} = 4{,}63 \cdot 10^{-11}$$

Pentru a se forma AgI este necesar să avem cel puțin:

$$[I^-] = \frac{S_{AgI}}{[Ag^+]} = \frac{8{,}7 \cdot 10^{-17}}{4{,}63 \cdot 10^{-11}} = 1{,}88 \cdot 10^{-6}.$$

Se va adăuga desigur mai multă iodură și anume 0,2 g KJ pentru 100 ml soluție, adică $[J^-] = 10^{-3}$. În aceste condiții,

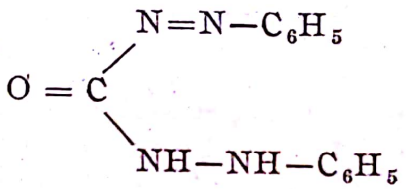
$$[Ag^+] = \frac{8{,}7 \cdot 10^{-17}}{10^{-3}} = 8{,}7 \cdot 10^{-14}$$

și din constanta de nestabilitate a complexului $[Ag(NH_3)_2]^+$ reiese că:

$$[NH_3] = \sqrt{\frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+]} \cdot K_{complex}} = \sqrt{\frac{4{,}97 \cdot 10^{-5} \cdot 6{,}8 \cdot 10^{-8}}{8{,}7 \cdot 10^{-14}}} = 6{,}23.$$

Rezultă deci că în aceste condiții (0,2 g KJ pentru 100 ml soluție, pentru 0,1% exces de $AgNO_3 10^{-1}$ *m*), AgJ se va putea forma chiar în soluție $6n$ de NH_3. Nu se adaugă atît de mult amoniac, ci în general 5—8 ml de NH_3 15% pentru 100 ml soluție. Calculul cantității de MeCN din proba luată în lucru se face ca și după metoda obișnuită.

2. Dozarea argentometrică a cianurilor cu difenil-carbazonă ca indicator (R. Ripan). *Principiul metodei.* Metoda se bazează pe observarea punctului de echivalență la titrarea cianurilor în soluție alcalină ($pH = 9 - 10$) cu azotat de argint, care, în exces, cu difenil-carbazona:



dă un compus colorat în violet.

Modul de lucru. În soluția de cianură adusă la $pH = 9 - 10$ și concentrația $5 \cdot 10^{-2}$ *m* $- 10^{-2} m$ se adaugă 4—5 picături dintr-o soluțile 0,3% de difenilcarbazonă în alcool etilic. Soluția se colorează ușor în brun. Se titrează apoi cu soluție 10^{-1} *n* $- 5 \cdot 10^{-2}$ *n* de $AgNO_3$ și pe măsură ce prin reacția $2KCN + AgNO_3 = K[Ag(CN)_2] + KNO_3$ scade alcalinitatea (dispare KCN cu hidroliză alcalină), soluția se decolorează. La punctul de echivalență, o dată cu apariția opalescenței de $Ag[Ag(CN)_2]$ cînd concentrația ionilor Ag^+ crește, soluția se colorează în violet. Aproape de punctul de echivalență se mai adaugă 1—2 picături din soluția alcoolică de difenil-carbazonă.

Dacă se continuă titrarea, complexul $[Ag(CN)_2]^-$ va trece în $Ag[Ag(CN)_2]$, ($[Ag(CN)_2]^- + AgNO_3 = Ag[Ag(CN)_2] + NO_3^-$) și cînd la cel de-al doilea punct de echivalență nu va mai exista în soluție $[Ag(CN)_2]^-$, precipitatul de $Ag[Ag(CN)_2]$ se va colora în albastru o dată cu dispariția coloratiei violete a soluției.

Pentru primul punct de echivalență corespund $2CN^-$ pentru $1Ag^+$, iar pentru al doilea punct de echivalență $1\ CN^-$ pentru $1\ Ag^+$ și astfel, pe aceeași probă, se fac de fapt două determinări și astfel există posibilitatea comparării rezultatelor, respectiv posibilitatea stabilirii concentrației pentru cele două volume din soluția de $AgNO_3$.

3. Dozarea cianometrică a argintului. Dozarea cianometrică a argintului se efectuează în mod identic cu dozarea cianurilor, așa după cum s-a arătat mai înainte. Titrul soluției de cianură se stabilește cu ajutorul

unei soluții titrate de $AgNO_3$. În acest caz, un echivalent de CN^- va corespunde la $\frac{Ag^+}{2}$.

Pentru dozarea cianometrică a argintului, în soluția de Ag^+ se adaugă un exces dintr-o soluție titrată de CN^-, iar excesul se retitrează cu o soluție de $AgNO_3$. La adaosul excesului de cianură are loc reacția:

$$Ag^+ + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^-.$$

4. Dozarea iodurilor. Dacă în soluția unei ioduri alcaline se adaugă soluția unei sări mercurice, are loc reacția:

$$4J^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons [HgJ_4]^{2-}.$$

Tetraiodomercuriatul alcalin este solubil și cu excesul de soluție mercurică are loc reacția:

$$[HgJ_4]^{2-} + Hg^{2+} = 2HgJ_2$$

apare deci după punctul de echivalență o tulbureală roșie persistentă de HgJ_2. Această titrare a fost tratată de altfel la pagina 431.

Deoarece spre sfîrșitul titrării $[J^-]$ scade, la un moment dat poate avea loc și reacția: $[HgJ_4]^{2-} + Hg^{2+} = 2HgJ_2$; apare deci precipitatul de iodură mercurică, care însă după o agitare suficientă a soluției se va dizolva:

$$HgJ_2 + 2J^- = [HgJ_4]^{2-}.$$

Așadar, sfîrșitul titrării va fi indicat numai de apariția unei tulbureli persistente.

Deoarece tulbureala roșie de HgJ_2 apare înaintea punctului de echivalență, se face o corecție, în sensul că volumului de soluție de $HgCl_2$ folosită pînă la apariția opalescenței roșii, i se adaugă corecția dată în tabela 85.

Pentru prepararea și titrarea unei soluții de $Hg(NO_3)_2$, se va proceda așa după cum se arată în capitolul VI.

Pentru prepararea unei soluții de $HgCl_2$ cu titru cunoscut, se pleacă de la o anumită cantitate de HgO chimic pur (substanță etalon obținută așa după cum se arată în capitolul VI) care se dizolvă în cantitatea strict necesară de HCl:

$$HgO + 2HCl = HgCl_2 + H_2O.$$

Tabela 85

Volumul soluției de $HgCl_2$ pînă la apariția opalescenței, în ml	Corecția ce se adăugă, în ml
37	0,60
50	0,73
75	0,91
100	1,05
125	1,14

Operația se face într-un balon cotat și acidul clorhidric se va adăuga spre sfîrșitul reacției picătură cu picătură agitînd puternic. După limpezirea soluției, se adaugă 1—2 picături în exces (HCl 10%—15%) și se aduce apoi la semn cu apă distilată.

Scanned with OKEN Scanner

Vasul în care se efectuează titrarea se așază pe un fond negru, pentru a observa mai bine apariția opalescenței roșii de HgJ_2. Temperatura de lucru 10—30°C. La efectuarea calculului se ține seama că pentru 1 mol HgX_2 se consumă 4 mol de KJ sau NaJ. Dacă, de exemplu, s-a folosit n ml soluție 10^{-1} m de HgX_2 cu titrul T, atunci cantitatea de iodură din proba analizată va fi:

$$gMeJ = \frac{4n \cdot TMeJ}{HgX_2}.$$

5. Dozarea fluorurilor. *Principiul metodei.* Ionul Fe^{3+} formează cu fluorurile solubile un complex incolor foarte stabil $[FeF_6]^{3-}$, după următoarea reacție:

$$6F^- + FeCl_3 = [FeF_6]^{3-} + 3Cl^-.$$

Complexul format este foarte stabil, astfel încît concentrația în Fe^{3+} este sub limita de recunoaștere cu SCN^- și de aceea titrarea se face în prezență de sulfocianură alcalină, care cu excesul de Fe^{3+} va da o colorație roșie de sulfocianură ferică.

Modul de lucru. Un volum determinat din soluția de fluorură solubilă, în prealabil neutralizată în prezență de fenolftaleină, se saturează cu NaCl, în scopul unei sensibilizări a reacției dintre Fe^{3+} și SCN^-; se adaugă apoi 5—6 picături dintr-o soluție 20% de KSCN. Se titrează cu soluția de $FeCl_3$ pînă la roșu-persistent. Titrul soluției de $FeCl_3$ se va stabili, de exemplu, pe cale permanganometrică sau gravimetrică, precipitînd Fe^{3+} cu amoniac sub formă de $Fe(OH)_3$, care se calcinează și trece în Fe_2O_3. Pentru observarea mai ușoară a punctului de echivalență, se adaugă un amestec de alcool și eter; soluția de $FeCl_3$ se adaugă pînă cînd stratul de eter rămîne colorat în roșu, chiar după agitare mai îndelungată (1 min).

Tot în scopul unei observări mai exacte a punctului de echivalență, deoarece o dată cu adaosul soluției de $FeCl_3$, concentrația inițială a KSCN scade, se va mai adăuga dintr-o biuretă soluție 20% de KSCN, astfel încît pentru 20 mg HF să corespundă 1 ml soluție KSCN.

Calculul se face pe baza reacției care are loc, după care la 1 mol $FeCl_3$ corespund 6 ioni-gram F^-.

6. Dozarea cianometrică a cuprului (Parkes). *Principiul metodei.* În soluție amoniacală sărurile cuprice au o culoare albastră-azurie, datorită formării ionilor $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, pentru care

$$K = \frac{[Cu^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]} = 2{,}51 \cdot 10^{-13}.$$

Acest complex este descompus prin adăugare de cianură, din cauza formării complexului $[Cu(CN)_4]^{3-}$, mai stabil, pentru care:

$$K = \frac{[Cu^+] \cdot [CN^-]^4}{[[Cu(CN)_4]^{3-}]} = 5{,}0 \cdot 10^{-28}.$$

Are loc următoarea reacție :

$$2\,[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 9KCN + H_2O = 2K_3[Cu(CN)_4] + \\ + KCNO + K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6NH_3.$$

De fapt, mersul reacției, respectiv raportul între cantitatea de cianură și sarea cuprică, depinde de temperatură și de concentrația în amoniac a soluției. De exemplu, poate avea loc și următoarea reacție :

$$2\,[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 7KCN + H_2O = 2K_2[Cu(CN)_3] + \\ + KCNO + K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6NH_3.$$

Din aceste motive, titrarea soluției amoniacale de cupru se va efectua în aceleași condiții în care s-a stabilit titrul soluției de cianură.

Stabilirea titrului soluției de KCN se face plecînd de la cupru pur, electrolitic. Se cîntăresc 0,15—0,20 g și se dizolvă într-un flacon cu 5 ml HNO_3 concentrat. După ce reacția a avut loc, se adaugă 25 ml apă și 5 ml apă de brom în vederea oxidării produșilor nitroși care se găsesc în soluție. Se aduce la fierbere pentru a alunga excesul de brom, se răcește și se adaugă 50 ml apă și 70 ml amoniac concentrat ($d = 0{,}910$).

Se titrează apoi cu o soluție de cianură, cu o concentrație de aproximativ 20 g la un litru soluție (care nu trebuie să fie carbonatată), pînă la dispariția culorii albastre.

Din cantitatea de cupru și din volumul de soluție de cianură folosit se calculează titrul acesteia, care se exprimă direct în cupru.

$$T = \frac{\text{g Cu cîntărit}}{n \text{ ml soluție cianură}}.$$

Modul de lucru. Soluția (80—85 ml) care conține sarea cuprică (minereu dezagregat cu HCl sau HNO_3, ori aliaj dezagregat cu HNO_3) se tratează cu o soluție de NaOH pînă la apariția unui precipitat de $Cu(OH)_2$. Se adaugă 70 ml amoniac, după care se titrează cu soluția de cianură pînă la dispariția culorii albastre. Temperatura de lucru trebuie să fie apropiată de aceea la care s-a stabilit titrul soluției de cianură.

Prezența ionilor metalici care pot forma cianuri, ca, de exemplu :

$$Ag^+,\ Ni^{2+},\ Co^{2+},\ Cd^{2+},\ Zn^{2+},$$

împiedică titrarea în sensul că metoda nu poate fi exactă în aceste condiții

Pentru dozarea cuprului din minereuri și aliaje, după dezagregarea acestora, cuprul se izolează, de exemplu, sub formă de CuS cu H_2S sau cu $Na_2S_2O_3$ în mediu de acid clorhidric sau sulfuric, iar sulfura se dizolvă în HNO_3. După evaporarea la uscare, reziduul se dizolvă cu apă și apoi se lucrează mai departe în mod obișnuit. Din cauză că reacția dintre cianură

şi amoniacatul cupric poate să difere, în cazul efectuării dozării, de reacţia de la stabilirea titrului (temperatura şi concentraţii diferite de NH_3 şi săruri de amoniu), precum şi din cauză că sfîrşitul reacţiei, respectiv decolorarea, se observă mai greu, metoda nu este prea exactă, dar este rapidă.

Pentru a sesiza mai uşor sfîrşitul titrării, în soluţia amoniacală de cupru parţial decolorată cu soluţie de cianură, se adaugă KJ şi $AgNO_3$. În soluţia amoniacală se adaugă 1 ml soluţie 10^{-1} *m* de KJ şi apoi numai atîta soluţie de $AgNO_3$ (în picături) pînă apare o opalescenţă slab-persistentă. Se continuă apoi titrarea cu soluţia de cianură pînă la dispariţia opalescenţei de AgJ:

$$AgJ + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^- + J^-$$

Pentru dozarea cuprului în prezenţa AgJ, soluţia de cianură se titrează de asemenea în prezenţa AgJ, deci în aceleaşi condiţii ca şi la dozare.

Indicatorul AgJ se poate adăuga de la început, ca atare ; în acest scop, în soluţia de KJ se adaugă o soluţie de $AgNO_3$, astfel încît precipitarea iodurii alcaline să nu fie completă. Se obţine în acest mod o suspensie de AgJ din care se adaugă soluţiei de titrat, pînă se observă o uşoară opalescenţă.

7. Dozarea cuprului cu piridină şi sulfocianură (A. Tetamanzi). *Principiul metodei.* Principiul metodei este acelaşi ca şi la dozarea similară a :

$$Ni^{2+},\ Cd^{2+},\ Co^{2+} \text{ şi } Zn^{2+}.$$

Are loc următoarea reacţie :

$$CuX_2 + 2Py + 2NH_4SCN = [CuPy_2]\,(SCN)_2 + 2NH_4X.$$

Complexul format $[CuPy_2](SCN)_2$ este greu solubil ($S = 2{,}46 \cdot 10^{-9}$) şi se poate deci separa de restul soluţiei în care se dozează excesul de NH_4SCN cu $AgNO_3$.

Modul de lucru. Soluţia de cupru se aduce într-un balon cotat de 250 ml şi se adaugă un slab exces dintr-o soluţie 16% de piridină şi apoi un exces dintr-o soluţie titrată 10^{-1} *n* de NH_4SCN. După 30 min se aduce cu apă pînă la semn şi se filtrează prin filtru uscat. Prima porţiune de filtrat se îndepărtează (5—10 ml) şi din restul filtratului se ia o cotă-parte în care, după o slabă acidulare cu HNO_3, se dozează excesul de NH_4SCN prin adaosul unui exces dintr-o soluţie titrată 10^{-1} *n* de $AgNO_3$, care se retitrează cu o soluţie 10^{-1} *n* de NH_4SCN în prezenţa alaunului feric ca indicator.

Soluţia de NH_4SCN se adaugă în exces atît cît este necesar să întreacă cu $^1/_3$—$^1/_4$ cantitatea necesară de 2 moli SCN^- pentru 1 mol Cu^{2+}.

În prezenţa ionilor :

$$Ni^{2+},\ Co^{2+},\ Cd^{2+},\ Zn^{2+} \text{ şi } Mn^{2+},$$

metoda nu este aplicabilă, deoarece și acești ioni dau cu piridină și sulfocianură reacții similare cu ale ionului Cu^{2+}.

Sărurile alcaline și alcalino-pămîntoase nu împiedică aplicarea metodei.

8. Dozarea cianometrică a nichelului (Moore), *Principiul metodei.* În soluție amoniacală, sărurile de nichel trec în complexul $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ de culoare albastră, care este descompus prin adăugare de cianură, din cauza formării complexului mai stabil $[Ni(CN)_4]^{2-}$ de culoare galbenă.

Are loc următoarea reacție:

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-} + 6NH_3.$$

Deoarece complexul $[Ni(CN)_4]^{2-}$ nu este mult mai stabil decît complexul $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, care poate fi stabilizat în prezența amoniacului (legea acțiunii maselor), pentru realizarea unui echilibru cît mai deplasat către formarea cianurii complexe, se va lucra în soluție slab amoniacală.

Simpla trecere, de la culoarea albastră a complexului cu amoniac la culoarea slab-gălbuie a complexului cu cianură, nu este suficientă pentru sesizarea punctului de echivalență și, de aceea, se titrează în prezența AgJ drept indicator, care cu cianura în exces se dizolvă ($Ag + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^- + J^-$) și astfel sfîrșitul titrării se sesizează prin limpezirea soluției.

Stabilirea titrului soluției de KCN se face cu ajutorul nichelului pur. Se cîntăresc 3—4 g nichel pur și se dizolvă în HNO_3 pe baia de apă. Se aduce la fierbere pentru a alunga vaporii nitroși și apoi se trece cantitativ într-un balon cotat de 250 ml și se aduce cu apă la semn. Se iau din această soluție 50 ml, se aduc într-un flacon și se adaugă amoniac pînă la dizolvarea precipitatului de sare bazică de nichel, astfel încît soluția să aibă o reacție alcalină. Se adaugă apoi 1 ml soluție KJ 10^{-1} *n* și apoi în picături o soluție 10^{-1} *n* de $AgNO_3$ pînă la apariția opalescenței persistente de AgJ. Se titrează apoi cu soluția de KCN pînă la dispariția tulburelii de AgJ, adică pînă la limpezirea soluției. Flaconul în care se efectuează titrarea va fi așezat pe un fond negru, iar temperatura nu va trece de 20°C. Titrul soluției de KCN se exprimă în nichel:

$$T = \frac{\text{g Ni din 50 ml soluție}}{n \text{ ml soluție KCN}}.$$

Modul de lucru. Dozarea nichelului prin titrare cu soluție de KCN se face în aceleași condiții ca și stabilirea titrului. Se ia același volum de soluție de nichel cu un conținut apropiat de acela al soluției de la titrarea soluției de cianură. În aceste condiții, metoda dă rezultate bune.

Metoda nu se poate aplica în prezența:

$$Ag^+,\ Cu^{2+},\ Co^{2+},\ Mn^{2+} \text{ și } Zn^{2+},$$

deoarece acești ioni se comportă ca și nichelul. În prezența fierului, aluminiului și cromului, metoda se poate aplica după adaosul de acid tartric sau

citric (apoi se adaugă amoniacul), pentru a trece aceste metale în complecşi stabili faţă de amoniac.

În prezenţa zincului metoda este aplicabilă după adaosul de pirofosfat de sodiu care formează cu zincul un complex suficient de stabil şi astfel zincul nu mai intră în reacţiile pe care le dă nichelul în decursul titrării.

În toate aceste cazuri, indicatorul AgJ se va putea adăuga de la început ca atare. În prezenţa cuprului şi a cobaltului, metoda se aplică, dar va trebui să se ţină seama de cantitatea de KCN consumată de aceste metale. Este recomandabil în acest caz să se separe Ni şi Co de Cu, pe de o parte, ca sulfuri, iar Ni de Co, prin precipitarea nichelului cu dimetil-glioximă în soluţie slab amoniacală sau tamponată cu CH_3COONa. Precipitatul de nichelo-dimetil-glioximă se dizolvă în $HNO_3 + H_2SO_4$ şi se fierbe pînă la distrugerea dimetil-glioximei. După răcire şi diluare cu apă, nichelul se titrează cu KCN în mod obişnuit.

Pentru dozarea nichelului prin metoda cianometrică, în prezenţa cobaltului, acesta se poate separa de nichel şi prin metoda următoare: în soluţia de nichel şi de cobalt se adaugă o soluţie de KCN pînă la dizolvarea precipitatului de $Ni(CN)_2$ şi $Co(CN)_2$: se formează complecşii $K_2[Ni(CN)_4]$ şi $K_4[Co(CN)_6]$. Se alcalinizează soluţia cu NaOH şi se adaugă apoi un exces de apă de brom. Au loc următoarele reacţii:

$$K_2[Ni(CN)_4] + 4Br_2 = NiBr_2 + 4BrCN + 2KBr$$
$$NiBr_2 + 2NaOH = Ni(OH)_2 + 2NaBr$$
$$2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH = 2Ni(OH)_3 + 2NaBr$$
$$2K_4[Co(CN)_6] + Br_2 = 2K_3[Co(CN)_6] + 2KBr.$$

Nichelul trece într-o combinaţie greu solubilă, $Ni(OH)_3$, în timp ce cobaltul rămîne în soluţie sub formă de hexacianocobaltiat de potasiu, $K_3[Co(CN)_6]$. Se filtrează şi se spală cu apă.

Hîrtia de filtru cu precipitatul negru de $Ni(OH)_3$ se aduce într-un pahar şi se adaugă HCl concentrat şi acid oxalic. Are loc următoarea reacţie:

$$2Ni(OH)_3 + 4HCl + (COOH)_2 = 2NiCl_2 + 2CO_2 + 6H_2O.$$

Se încălzeşte soluţia pînă la temperatura de fierbere, apoi, după răcire, se dozează nichelul cu soluţie de cianură în mod obişnuit.

9. Dozarea cianometrică a cobaltului. Dozarea cianometrică a cobaltului se face întocmai ca şi aceea a nichelului, adică prin titrarea soluţiei amoniacale a sării de cobalt în prezenţa iodurii de argint ca indicator pînă la limpezirea soluţiei ($AgJ + 2KCN \rightleftharpoons K[Ag(CN)_2] + KJ$):

$$[Co(NH_3)_6]^{2+} + 6KCN = K_4[Co(CN)_6] + 2K^+ + 6NH_3$$

Titrul soluției de KCN se stabilește cu ajutorul cobaltului metalic pur, care se dizolvă în HNO_3, ca și la dozarea nichelului.

10. Dozarea cianometrică a nichelului cu difenil-carbazonă ca indicator (R. Ripan). *Principiul metodei.* Cu cianură alcalină în exces, sărurile de nichel în soluție neutră formează un complex, care se descompune cu excesul de sare de nichel, prin formarea unui precipitat $Ni(CN)_2$, de culoare verde-deschis. Au loc următoarele reacții :

$$NiX_2 + 4KCN = K_2[Ni(CN)_4] + 2KX$$
$$K_2[Ni(CN)_4] + NiX_2 = 2Ni(CN)_2 + 2KX.$$

Dacă în soluția titrată de cianură se află difenil-carbazonă, aceasta va funcționa ca indicator pentru ionii de Ni^{2+} proveniți din dizolvarea precipitatului de $Ni(CN)_2$ ($S = 6{,}13 \cdot 10^{-16}$) și soluția se va colora în roșu la punctul de echivalență.

Modul de lucru. Unui anumit volum din soluția titrată de KCN (20—30 ml soluție $5 \cdot 10^{-2}$ *m* — 10^{-2} *m*), i se adaugă 3—4 picături dintr-o soluție de difenil-carbazonă 0,3% în alcool etilic. Se titrează apoi la temperatura obișnuită cu soluție de nichel adusă în prealabil la reacție neutră, pînă la apariția culorii roșii.

Soluția de KCN se păstrează în absența aerului pentru a nu se carbonata. Titrul acestei soluții se stabilește cu ajutorul unei soluții de Ni^{2+} cu titru cunoscut, de exemplu stabilit electrolitic sau gravimetric prin precipitare cu dimetil-glioximă, filtrare prin creuzet filtrant și cîntărirea precipitatului de nichel-dimetil-glioximă.

Pentru calcul se consideră reacția de formare a complexului $[Ni(CN)_4]^{2-}$ și deci, în proba utilizată există :

$$g\ Ni = \frac{n \cdot T \cdot 58{,}69}{4 \cdot 65{,}118}.$$

11. Dozarea nichelometrică a cianurilor solubile în prezența difenil-carbazonei (R. Ripan). Dozarea nichelometrică a cianurilor solubile se face ca și dozarea cianometrică a nichelului în prezența difenil-carbazonei. Se va folosi în acest scop numai soluție de sulfat de nichel, deoarece aceasta are reacție neutră. Titrul soluției de sulfat de nichel se va stabili pe cale electrolitică. Această metodă este mai rapidă decît metoda argentometrică la care, după cum se știe, aproape de punctul de echivalență, din cauza vitezei mici a reacției de formare a complexului $[Ag(CN)_2]^-$ (întrucît concentrația în CN^- este mică), trebuie agitat timp destul de îndelungat. După metoda cu nichel, titrarea decurge repede, chiar și în apropierea punctului de echivalență care se sesizează ușor prin apariția culorii roșii.

12. Dozarea nichelului cu piridină și sulfocianură (G. Spacu, R. Ripan). *Principiul metodei.* Metoda se bazează pe obținerea unei combinații complexe greu solubile ($S = 4{,}34 \cdot 10^{-7}$). Dacă într-o soluție apoasă de sare de

nichel care conţine piridină, se adaugă sulfocianură de amoniu sau de potasiu, are loc următoarea reacţie :

$$NiX_2 + 4Py + 2NH_4SCN = [NiPy_4](SCN)_2 + 2NH_4X.$$

Sulfocianura se adaugă în exces şi după separarea precipitatului se titrează cu $AgNO_3$.

Modul de lucru. În soluţia care conţine sare de nichel (25—30 ml) neutră sau alcalină, se adaugă 8—10 picături de piridină astfel încît să fie în slab exces şi apoi un exces dintr-o soluţie titrată de sulfocianură de amoniu sau potasiu 10^{-1} n. Se încălzeşte pînă la fierbere, agitîndu-se continuu. Se răceşte, se filtrează şi se spală precipitatul cu o soluţie apoasă 5% de piridină. Filtratul se acidulează slab cu acid azotic şi apoi se adaugă un exces dintr-o soluţie 10^{-1} n de $AgNO_3$. Excesul de $AgNO_3$ se titrează cu o soluţie de sulfocianură în prezenţa alaunului feric ca indicator, după metoda cunoscută. Nu se va adăuga un exces prea mare de sulfocianură, deoarece, în acest caz, spălarea va necesita, evident, un timp mai îndelungat.

Pentru calculul cantităţii de nichel din proba analizată, se ia pentru 2 mol SCN^-, 1 mol Ni^{++}. Dacă s-au adăugat n_1 ml NH_4SCN 10^{-1} n cu factorul F_1, n_2 ml $AgNO_3$ 10^{-1} n cu factorul F_2 şi pentru titrarea excesului de $AgNO_3$ s-au folosit n_3 ml NH_4SCN 10^{-1} n cu factorul F_3, atunci pentru precipitarea nichelului sub formă de complex, s-au folosit n ml NH_4SCN 10^{-1} n, adică $n = (n_1F_1 + n_3F_3) - n_2F_2$, şi deci :

$$\text{g Ni în proba analizată} = \frac{n \cdot 58{,}69}{20\,000}.$$

Dacă se foloseşte aceeaşi soluţie de sulfocianură pentru retitrarea excesului de $AgNO_3$, se obţine :

$$n = [(n_1 + n_3)F_1] - n_2F_2.$$

O variantă care permite dozarea mai rapidă a nichelului după metoda descrisă este următoarea : precipitarea se face într-un balon cotat de 100 ml, care se introduce într-o baie de apă care se aduce pînă la fierbere. În acest timp, se agită conţinutul balonului din cînd în cînd pentru a se aglomera precipitatul şi totodată pentru a se împiedica formarea unei spume. Dupa răcire, se aduce cu apă la semn şi se filtrează prin hîrtie de filtru uscată. Filtratul se prinde într-un pahar uscat şi se ia un anumit volum, care se prelucrează în mod obişnuit pentru determinarea excesului de sulfocianură. Se raportează apoi la volumul total.

Rezultatele obţinute după ambele variante sînt foarte bune : eroarea este de cel mult ±0,1% faţă de metoda de dozare a nichelului pe cale electrolitică.

Piridina se află în exces la precipitare, spălarea făcîndu-se cu o soluţie 5% de piridină, pentru a micşora solubilitatea precipitatului, mărind astfel exactitatea dozării.

Scanned with OKEN Scanner

În prezența Cu^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} și Mn^{2+}, metoda nu este aplicabilă, deoarece și acești cationi dau cu piridina și sulfocianura complecși greu solubili, similari. În prezența metalelor alcalino-pămîntoase metoda se poate aplica.

13. Dozarea cianometrică a zincului. *Principiul metodei.* Metoda se bazează pe formarea complexului de tetracianozincat, atunci cînd într-o soluție de cianură se adaugă soluția unei sări de zinc, după reacția :

$$ZnX_2 + 4KCN = K_2[Zn(CN)_4] + 2KX.$$

După ce toată cianura a fost trecută în acest complex, sarea de zinc în exces precipită cianura de zinc albă și astfel apariția unei opalescențe indică sfîrșitul titrării :

$$K_2[Zn(CN)_4] + ZnX_2 = 2\,Zn(CN)_2 + 2KX.$$

Modul de lucru. Într-o soluție de KCN $5 \cdot 10^{-1}\,n$, diluată cu puțină apă (final 20—30 ml), se adaugă 0,2—0,3 g NH_4Cl și apoi se titrează cu soluția neutră a sării de zinc pînă la apariția unei opalescențe persistente ; flaconul în care se titrează se așază pe un fond negru pentru a observa mai ușor apariția opalescenței, datorită formării $Zn(CN)_2$.

Deoarece pentru 1 Zn^{2+} corespund $4CN^-$, în proba analizată există :

$$g\ Zn = \frac{n \cdot T \cdot 65{,}377}{4 \cdot 65{,}118}.$$

14. Dozarea zincului cu piridină și sulfocianură (G. Spacu, C. Macarovici). *Principiul metodei.* Metoda se bazează pe formarea unei combinații complexe greu solubile ($S = 1{,}56 \cdot 10^{-6}$) între sarea de zinc, sulfocianură și piridină. Ca și pentru metodele similare (Ni^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}), soluția titrată de sulfocianură se adaugă în exces, care apoi se retitrează cu $AgNO_3$. Are loc următoarea reacție :

$$ZnX_2 + 2NH_4SCN + 2Py = [ZnPy_2](SCN)_2 + 2NH_4X.$$

Modul de lucru. În soluția neutră sau slab acidă de sare de zinc care conține 0,04—0,06 g Zn, adusă într-un balon cotat de 100 ml, se adaugă un volum cunoscut (50 ml) dintr-o soluție $10^{-1}\,n$ de NH_4SCN și apoi 0,5—1 ml piridină, astfel încît aceasta să fie în ușor exces. Se agită și se aduce cu apă la semn. După 15 min, în care timp se mai agită de 2—3 ori, se filtrează prin filtru uscat. Primul filtrat (5—10 ml) se îndepărtează, iar din restul filtratului (în pahar uscat) se ia o cotă-parte și, după o slabă acidulare cu HNO_3, se adaugă un exces dintr-o soluție de $AgNO_3$ $10^{-1}\,n$, care se retitrează cu NH_4SCN $10^{-1}\,n$, în prezența alaunului feric.

Calculul cantității de zinc se face plecînd de la raportul de $2SCN^-$ pentru $1Zn^{2+}$, ca și pentru Ni^{2+}, Cu^{2+} și Cd^{2+}.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se lucrează în condiţiile descrise, metoda dă rezultate bune cu o eroare de $\pm 1{,}2\%$.

Metoda nu este aplicabilă în prezenţa Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+} şi Mn^{2+} deoarece piridina, sulfocianura şi aceşti cationi dau complecşi greu solubili. similari. În prezenţa metalelor alcalino-pămîntoase metoda se poate aplica,

15. Dozarea cianometrică a mercurului. *Principiul metodei.* Dacă în soluţia unei sări mercurice se adaugă un exces dintr-o soluţie de KCN, se formează complexul $K_2[Hg(CN)_4]$, după următoarele reacţii:

$$HgX_2 + 2KCN = Hg(CN)_2 + 2KX$$

$$Hg(CN)_2 + 2KCN = K_2[Hg(CN)_4].$$

Complexul format se disociază în soluţie în modul următor:

$$[Hg(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg(CN)_2 + 2CN^-$$

şi deoarece stabilitatea sa este mai mică decît a complexului $[Ag(CN)_2]^-$, rezultă că soluţia de azotat de argint adăugată va reacţiona nu numai cu excesul de cianură după reacţia:

$$2\,CN^- + Ag^+ = [Ag(CN)_2]^-$$

dar şi cu complexul format, după reacţia:

$$[Hg(CN)_4]^{2-} + Ag^+ \rightleftharpoons Hg(CN)_2 + [Ag(CN)_2]^-.$$

Are loc deci următoarea reacţie:

$$HgX_2 + 4KCN + AgNO_3 = Hg(CN)_2 + K[Ag(CN)_2] + 2KX + KNO_3,$$

astfel încît pentru 1 mol HgX_2, corespunde 1 mol $AgNO_3$.

Titrarea cu $AgNO_3$ se face în prezenţa AgJ şi amoniacului, pentru sesizarea mai exactă a punctului de echivalenţă.

Modul de lucru. În soluţia de sare mercurică se adaugă un exces dintr-o soluţie titrată de KCN. Se adaugă apoi pentru 100 ml soluţie, 6—7 ml soluţie de 15% amoniac şi 0,2 g KJ. Se titrează la temperatura obişnuită excesul de KCN cu $AgNO_3$, pînă la opalescenţă persistentă de AgJ; vasul în care se titrează se aşază pe un fond negru pentru observarea mai uşoară a opalescenţei de AgJ.

Determinarea cantităţii de Hg din proba analizată se face calculînd cantitatea de KCN care a reacţionat cu $AgNO_3$. Dacă avem n_1 ml soluţie KCN adăugată, cu titrul T_1 şi n_2 ml soluţie $AgNO_3$, cu titrul T_2, excesul de KCN după reacţia:

$$HgX_2 + 2KCN = Hg(CN)_2 + 2KX$$

va fi:

$$\text{g KCN în exces} = \frac{2n_2 \cdot T_2 \cdot 65{,}118}{169{,}888} = b.$$

Astfel $n_1\ T_1 - b = a\ g$ KCN și deci în proba analizată există :

$$g\ Hg = \frac{a \cdot 200{,}61}{2 \cdot 65{,}118}.$$

În reacția :

$$[Hg(CN)_4]^{2-} + Ag^+ \rightleftharpoons Hg(CN)_2 + [Ag(CN)_2]^-$$

echilibrul depinde de cantitatea de KCN ce se află în soluție, deci cu cît concentrația în cianură este mai mare, cu atît echilibrul în această reacție este deplasat mai mult spre stînga. Prezența unei cantități mai mari de cianură împiedică disocierea complexului :

$$[Hg\ (CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg(CN)_2 + 2CN^-$$

și astfel o anumită cantitate de cianură care ar trebui să intre în reacție cu $AgNO_3$ rămîne în complex. Din aceste motive se adaugă o corecție la volumul de soluție de $AgNO_3$ folosită. Dacă, de exemplu, se lucrează cu o soluție de $AgNO_3$ 10^{-1} n și dacă pentru 100 ml soluție de analizat se adaugă 10 ml soluție KCN 10^{-1} n $\left(\text{care conține la 1 litru } \frac{2KCN}{10} \text{ mol} = \frac{KCN}{5} \text{ mol}\right)$, atunci pentru un consum de $AgNO_3$ între 10 și 4,5 ml, corecția ce se va adăuga volumului de soluție de $AgNO_3$ va fi :

$$(10 - n) - (10 - n) \cdot 0{,}96 = (10 - n) \cdot 0{,}04 \text{ ml}$$

De exemplu, s-au folosit 6,2 ml $AgNO_3$ 10^{-1} n. Corecția va fi :

$$(10 - 6{,}2) \cdot 0{,}04 = 0{,}152 \text{ ml}$$

Deci în calcul intră :

$$6{,}2 + 0{,}152 = 6{,}352 \text{ ml } AgNO_3\ 10^{-1}\ n.$$

Dacă volumul soluției de $AgNO_3$ va fi între 4,5 și 0,5 ml, corecția de adăugat va fi :

$$(10 - n) - [(10 - n) \cdot 1{,}04 - 0{,}45] = 0{,}05 + 0{,}04\ n$$

De exemplu, s-au folosit 3,5 ml soluție $AgNO_3$ 10^{-1} n. Corecția va fi :

$$0{,}05 + 0{,}04 \cdot 3{,}5 = 0{,}19 \text{ ml}$$

Deci în calcul intră $3{,}5 + 0{,}19 = 3{,}69$ ml $AgNO_3$ 10^{-1} n.

16. Dozarea mercurului din diferite combinații. Pentru dozarea cianometrică a mercurului după metoda descrisă, trebuie să se solubilizeze printr-un mijloc oarecare combinația de mercur, dacă nu este solubilă în apă. Combinațiile solubile se titrează direct. Soluția poate fi slab clorhidrică sau azotică.

Scanned with OKEN Scanner

Combinaţiile de mercur greu solubile se solubilizează în HNO_3 concentrat pe baia de apă, după care la fierbere se îndepărtează gazele nitroase. Combinaţiile organo-mercurice se dezagregă cu HNO_3, cu $HClO_4$ sau $HCl + HNO_3$, după care se diluează cu apă şi se titrează apoi cianometric în mod obişnuit.

Sulfura mercurică în prealabil pulverizată se dezagregă într-un balon Kjeldahl cu un amestec de trei volume HCl ($d = 1{,}19$) şi un volum HNO_3 ($d = 1{,}40$). După dezagregare, se trece cantitativ într-un balon cotat şi se aduce cu apă la semn. Se ia o cotă-parte şi se dozează cianometric.

17. Dozarea mercurului cu azotatul dietilen-diamino-cupric (G. Spacu, V. Armeanu). *Principiul metodei.* Cu ajutorul unei soluţii de KJ în exces se trece sarea mercurică în complexul $[HgJ_4]^{2-}$. Acest complex precipită cu azotatul dietilen-diamino-cupric $[Cu\ en_2](NO_3)_2$ un compus în care atît anionul cît şi cationul sînt complecşi. Au loc următoarele reacţii :

$$HgX_2 + 4KJ = K_2[HgJ_4] + 2KX$$

$$K_2[HgJ_4] + [Cu\ en_2](NO_3)_2 = [Cu\ en_2][HgJ_4] + 2KNO_3$$

(en = etilen-diamina, $NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$).

Precipitatul violet de tetraiodomercuriat dietilen-diamino-cupric se depune uşor pe fundul flaconului şi în lichidul limpede şi incolor de deasupra se poate observa uşor excesul de reactiv.

Modul de lucru. În soluţia neutră mai concentrată a sării mercurice (20—25 ml), se adaugă iodură de potasiu pînă la dizolvarea precipitatului de HgJ_2 şi apoi încă un exces de 1—2 g pentru 0,3 g HgX_2. Se titrează apoi cu ajutorul soluţiei de $[Cu\ en_2](NO_3)_2$. În soluţia limpede şi incoloră de deasupra precipitatului se observă excesul de reactiv care colorează soluţia în violet.

Soluţia de $[Cu\ en_2](NO_3)_2$ va conţine 1—2 g substanţă la litru şi titrul se stabileşte prin dozarea cuprului pe cale electrolitică sau printr-o altă metodă.

Pentru calculul cantităţii de mercur se ia în considerare reacţia de formare a precipitatului complex, adică pentru 1 Hg^{2+} corespunde 1 $[Cu\ en_2]^{2+}$.

Metoda dă rezultate bune cu o eroare de cel mult ± 0,3% pentru dozarea $HgCl_2$.

Azotatul dietilen-diamino-cupric se prepară în modul următor : într-o soluţie care conţine 60 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ în 300 ml apă se adaugă sub agitare 55 ml de monohidrat de etilen-diamină pur (60 g monohidrat de etilen-diamină $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2 \cdot H_2O$). Se lasă capsula cu soluţie să se concentreze prin şedere la aer. După un timp de 10—15 zile, se separă cristale frumoase violet-închis de $[Cu\ en_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Se separă de apa mamă prin filtrare la trompă şi spălare cu minimum de apă. Substanţa obţinută se usucă apoi pe sticlă de ceas la aer.

18. Dozarea sulfocianometrică a mercurului. *Principiul metodei.* Sărurile mercurice disociate în soluţie (sărurile oxigenate) formează cu sulfocianurile

alcaline în exces un complex stabil, tetrasulfocianomercuriat (tetrarodanomercuriat), după următoarea reacție:

$$Hg(NO_3)_2 + 4\,KSCN = K_2[Hg(SCN)_4] + 2KNO_3.$$

Dacă reacția se efectuează în prezența unei sări de zinc, va precipita tetrasulfocianomercuriatul de zinc, după următoarea reacție:

$$K_2[Hg(SCN)_4] + ZnSO_4 = Zn[Hg(SCN)_4] + K_2SO_4.$$

Acest precipitat se poate separa de soluția în care se va doza argentometric excesul de sulfocianură.

Modul de lucru. Soluția sării mercurice care conține aproximativ 0,04 g Hg este tratată cu un exces dintr-o soluție de NH_4SCN $10^{-1}\,n$ și un exces dintr-o soluție de $ZnSO_4$. Se filtrează și se spală precipitatul, iar din filtratul cules într-un balon cotat, după aducerea cu apă la semn, se ia o cotă parte în care se adaugă un exces dintr-o soluție de $AgNO_3$ $10^{-1}\,n$. Excesul de $AgNO_3$ se dozează cu ajutorul unei soluții de NH_4SCN $10^{-1}\,n$, în prezența alaunului feric sau a difenil-carbazonei ca indicator (v. p. 454).

Se calculează în mod obișnuit volumul NH_4SCN $10^{-1}\,n$, corespunzător formării complexului $[Hg(SCN)_4]^{2-}$.

Din reacția de formare a complexului $[Hg(SCN)_4]^{2-}$, rezultă că pentru 1 Hg^{2+} corespund 4 SCN^-; se va calcula deci cantitatea de mercur din proba analizată plecînd de la acest raport.

19. Dozarea cadmiului cu piridină și sulfocianură (R. Ripan). *Principiul metodei.* Ca și la nichel, soluțiile neutre sau slab acide ale sărurilor de cadmiu precipită cu sulfocianura, în prezența piridinei, un complex geu solubil ($S = 3{,}84 \cdot 10^{-7}$, conform următoarei reacții:

$$CdX_2 + 2NH_4SCN + 2Py = [CdPy_2](SCN)_2 + 2NH_4X.$$

Sulfocianura se adaugă în exces, și după separarea precipitatului, se titrează cu $AgNO_3$.

Modul de lucru. În soluția neutră sau slab acidă de sare de cadmiu, adusă într-un balon cotat de 100 ml, se adaugă în exces o soluție de sulfocianură $2 \cdot 10^{-1}\,n$ sau $10^{-1}\,n$, astfel încît cantitatea de sulfocianură să fie aproximativ de trei ori mai mare decît aceea necesară precipitării complexului de cadmiu. Se adaugă apoi pentru 0,05 g Cd, aproximativ 5 ml piridină și se agită balonul pentru aglomerarea precipitatului. Soluția de piridină se află în exces, ceea ce este necesar pentru micșorarea solubilității precipitatului, respectiv pentru creșterea exactității dozării. Se aduce cu apă la semn și după două ore se filtrează prin filtru uscat într-un pahar, de asemenea uscat, după ce s-a agitat puternic. Primul filtrat (5—10 ml) se îndepărtează și din rest se ia o cotă parte în care se determină excesul de sulfocianură, după o slabă acidulare cu acid azotic. În acest scop se adaugă un exces

dintr-o soluţie titrată de $AgNO_3$ 10^{-1} n, care se retitrează cu o soluţie 10^{-1} n de sulfocianură, în prezenţă de alaun feric ca indicator.

Pentru calculul cantităţii de cadmiu se pleacă de la reacţia fundamentală de formare a complexului, după care pentru 1 Cd^{2+} corespund $2SCN^-$. Astfel, dacă s-au folosit n_1 ml NH_4SCN 10^{-1} n, cu factorul F_1, n_2 ml $AgNO_3$ 10^{-1} n, cu factorul F_2 şi n_3 ml NH_4SCN 10^{-1} n, cu factorul F_3, atunci pentru precipitarea cadmiului corespund n ml NH_4SCN 10^{-1} n :

$$n = (n_1F_1 + n_3F_3) - n_2F_2.$$

Dacă se foloseşte aceeaşi soluţie de sulfocianură pentru retitrarea excesului de $AgNO_3$, atunci $n = [(n_1 + n_3)\,F_1] - n_2F_2$, deci :

$$\frac{n \cdot 112{,}41}{20\,000} = \text{g Cd în proba analizată.}$$

Metoda dă rezultate bune, cu o eroare cuprinsă între — 0,4% şi + 0,1%.

În prezenţa ionilor Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+} şi Mn^{2+}, metoda nu este aplicabilă, deoarece şi aceşti ioni dau cu piridina şi sulfocianura compleşi greu solubili, similari. În prezenţa metalelor alcalino-pământoase metoda se poate aplica.

Titrarea excesului de $AgNO_3$ cu NH_4SCN se poate face folosind drept indicator (20 picături) o soluţie alcoolică 0,3% de difenil-carbazonă.

La punctul de echivalenţă excesul de Ag dă cu difenil-carbazona o coloraţie violetă, care apoi prin agitare se adsoarbe, colorînd în acelaşi timp precipitatul de AgSCN. În acest mod, punctul de echivalenţă se sesizează cu mult mai uşor decît cu ajutorul alaunului feric (G. Spacu şi M. Kurăş).

20. Dozarea mercurului prin formare de complex cu ionul tiosulfat. *Principiul metodei.* Deşi cianura mercurică este extrem de puţin disociată, totuşi cu ionul tiosulfat este descompusă şi se formează un complex mercuric atît de puţin disociat, încît concentraţia în Hg^+ care rezultă va fi mai mică decît aceea provenită din disocierea cianurii mercurice :

$$Hg(CN)_2 \rightleftharpoons Hg^{++} + 2CN^-.$$

Are loc următoarea reacţie :

$$HgX_2 + 2KCN = Hg(CN)_2 + 2KX$$

$$Hg(CN)_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2[Hg(S_2O_3)_2] + 2NaCN.$$

Aşadar, soluţia iniţială în care se află cianura mercurică, devine alcalină din cauza formării cianurii alcalinei puternic hidrolizată :

$$(NaCN + H_2O \rightleftharpoons HCN + NaOH).$$

Se va determina cu ajutorul acidului clorhidric, printr-o reacţie de deplasare, cantitatea de cianură care rezultă din reacţie. Excesul de $Na_2S_2O_3$ nu

împiedică titrarea, deoarece nu hidrolizează, deci în soluție are un caracter neutru.

Modul de lucru. Soluția sării mercurice (care conține 0,2—0,5 g mercur) se neutralizează cu NaOH în prezența roșului-clor-fenol (pH = 5,4—6,8), soluție 1% în alcool de 20%) pînă la pH ≈ 5,5, la trecerea culorii de la galben la roșu.

Se adaugă apoi soluția de KCN, astfel încît să fie în slab exces, adică pînă cînd soluția devine alcalină. În acest scop se adaugă 1—2 picături soluție alcoolică 1% fenolftaleină, care se va colora în roz-slab cu excesul de cianură. Se aduce cu HCl soluția la pH ≈ 5,5, deci la virarea roșului-clor-fenol, din roșu în galben.

Se adaugă apoi un exces dintr-o soluție 20% de tiosulfat de sodiu și NaCN care rezultă va fi titrată cu HCl în prezența roșului-clor-fenol (care se află în soluție) pînă la trecerea culorii din roșu în galben :

$$NaCN + HCl = HCN + NaCl.$$

Se presupune că, după deplasarea acidului cianhidric cu HCl, [HCN] = $= 10^{-1}\ n$. În această soluție se știe că :

$$[H^+] = \sqrt{K_a c} = \sqrt{7{,}2 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1}} = 8{,}49 \cdot 10^{-6}$$

și

$$p\text{H} = 5{,}07.$$

Așa după cum s-a mai arătat, titrarea prin deplasarea cu acid tare a unei sări alcaline a unui acid slab ca acidul cianhidric ($K = 7{,}2 \cdot 10^{-10}$) este foarte precisă.

Din reacția :

$$Hg(CN)_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2\,[Hg\,(S_2O_3)_2] + 2NaCN$$

și din reacția :

$$NaCN + HCl = HCN + NaCl$$

rezultă că la 1 Hg^{2+} corespund 2 HCl, raport care va servi ca bază de calcul și deci :

$$\frac{n \cdot F \cdot 200{,}61}{20\,000} = \text{gHg în proba analizată.}$$

21. Dozarea mercurului cu ajutorul soluției de iodură. Pentru dozarea mercurului se lucrează ca și pentru dozarea iodurilor . Evident, în acest caz este necesară o soluție de iodură cu titrul cunoscut.

Titrul soluției de KJ sau NaJ se stabilește cu o soluție de $HgCl_2$ cu titru cunoscut.

Scanned with OKEN Scanner

Soluția de $HgCl_2$ cu titru cunoscut se obține plecînd de la HgO și lucrînd așa după cum s-a arătat (pag. 441).

Un exces mare de HCl jenează titrarea, deoarece în aceste condiții are loc următoarea reacție :

$$HgCl_2 + 2HCl \rightleftharpoons H_2[HgCl_4]$$

și echilibrul va fi atît de mult deplasat spre dreapta, încît o parte din mercur nu va intra în reacția cu J^- și deci punctul de echivalență se va observa mai tîrziu, respectiv va fi un consum de sare mercurică mai mare.

22. Dozarea cobaltului cu piridină și sulfocianură (G. Spacu și M. Kurăș). *Principiul metodei.* Dacă se adaugă piridină într-o soluție de sare de cobalt și de sulfocianură, se formează un complex greu solubil de $[CoPy_4](SCN)_2$, pentru care $S = 2{,}08 \cdot 10^{-7}$, după următoarea reacție :

$$CoX_2 + 2NH_4SCN + 4Py = [CoPy_4](SCN)_2 + 2NH_4X.$$

Sulfocianura se adaugă în exces și după separarea precipitatului se titrează cu $AgNO_3$ în prezența alaunului feric.

Modul de lucru. În soluția neutră sau slab acidă a sării de cobalt adusă într-un balon cotat de 1000 ml, se adaugă un exces dintr-o soluție 10^{-1} *n* de NH_4SCN. Se încălzește balonul pe baia de apă, după care se adaugă 1 ml piridină (piridina trebuie să fie într-un slab exces pentru a micșora solubilitatea precipitatului). Se formează complexul greu solubil și se continuă încălzirea pe baie de apă, agitînd din cînd în cînd pentru aglomerarea precipitatului și evitarea spumei. După răcire se aduce cu apă la semn. Mai departe se procedează exact ca și pentru nichel și cadmiu.

Baza calculului este aceeași ca și pentru dozarea acestor cationi cu piridină și sulfocianură.

Metoda dă rezultate bune în general, cu o eroare de $\pm$ 0,25%.

În prezența ionilor Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} Cd^{2+} și Mn^{2+}, metoda nu se poate aplica, deoarece cu piridină și sulfocianură acești cationi dau complecși greu solubili, similari. În prezența metalelor alcalino-pămîntoase metoda este aplicabilă.

23. Dozarea stibiului. *Principiul metodei.* Cu iodurile în exces și în soluție acidă, Sb^{6+} formează un complex $[SbJ_6]^{3-}$, care cu un exces de sare stibioasă se descompune și trece în SbJ_3 portocaliu. Au loc următoarele reacții :

$$6KJ + SbCl_3 = K_3[SbJ_6] + 3KCl$$

$$K_3[SbJ_6] + SbCl_3 = 2SbJ_3 + 3KCl.$$

Modul de lucru. Într-un anumit volum dintr-o soluție titrată de KJ 10^{-1} *n* care conține pînă la 25% în volume H_2SO_4, se adaugă picătură cu picătură și agitînd puternic soluția de Sb^{3+}, pînă la apariția unei tulbureli care apoi se transformă într-un precipitat abundent de culoare portocalie de SbJ_3.

Din reacția de formare a complexului $[SbJ_6]^{3-}$, rezultă că pentru 1 Sb^{3+} corespund 6 mol KJ.

Titrul soluției de KJ se stabilește plecînd de la o soluție de Sb^{3+} de titru cunoscut, de exemplu, prin titrare cu BrO_3^-.

24. Dozarea bismutului. Pentru dozarea bismutului se procedează ca și pentru dozarea stibiului. Soluția de KJ 10^{-1} *n* va conține 10% H_2SO_4:

$$4KJ + BiCl_3 = K[BiJ_4] + 3KCl;$$

$$3K[BiJ_4] + BiCl_3 = 4BiJ_3 + 3KCl.$$

La sfîrșitul titrării apare deci o tulbureală neagră de BiJ_3 și de aceea flaconul în care se titrează se așază pe un fond alb.

Din reacția de formare a complexului $[BiJ_4]^-$, rezultă că pentru $1Bi^{3+}$ corespund 4 moli KJ.

Titrul soluției de KJ se stabilește în aceleași condiții de aciditate și concentrație, plecînd de la o soluție de Bi^{3+} de titru cunoscut (titrată prin precipitare ca $Bi(OH)_3$ și calcinare la Bi_2O_3, sau prin precipitare ca $BiPO_4$, care se calcinează și se cîntărește ca atare).

25. Dozarea fierului cu ajutorul fluorurilor alcaline. Metoda de dozare a fluorurilor cu ajutorul unei soluții titrate de clorură ferică poate fi folosită și pentru dozarea sărurilor ferice, dacă se lucrează cu o soluție de fluorură cu titru cunoscut.

Titrul soluției de fluorură se stabilește cu ajutorul unei soluții titrate de sare ferică al cărei titru se determină permanganometric sau gravimetric.

B. Volumetria care utilizează reacții în care complexul nu se formează în trepte (chelatometria)

S-a arătat mai înainte că din cauza formării în trepte a complecșilor în care cationul generator al complexului coordinează mai multe molecule de adend, în jurul punctului de echivalență au loc reacții de descompunere a complexului superior. Datorită acestor reacții de descompunere, se formează complecși inferiori, iar variația de pM, deci ΔpM are valori mici, virajul indicatorului fiind prea puțin net.

Apariția unei opalescențe, în cazul în care descompunerea complexului superior duce la formarea unui precipitat, constituie numai un caz particular. Așa se explică numărul relativ redus de metode de analiză bazate pe titrări care folosesc asemenea reacții, cu tot numărul foarte mare al acestor reacții.

Descoperirea în ultima vreme a unor substanțe complexante care satisfac întreaga capacitate de coordinare a diferiților ioni metalici cu care dau complecși foarte stabili — așa-numiții chelați — a contribuit la o mare dezvoltare a acestui capitol al analizei volumetrice.

Scanned with OKEN Scanner

a. Importanța analitică a efectului de chelatizare

Stabilitatea mare a complecşilor chelaţi era cunoscută încă mai de mult. În tabela 86 se arată stabilitatea unor complecşi ai ionului Cu^{2+} în funcţie de numărul grupărilor coordinative.

Tabela 86

Constantele de stabilitate ale unor complecşi ai Cu^{2+} cu adenzi diferiţi

Adendul	Formula adendului	Indicele de coordonare	Numărul grupărilor coordonate	Constantele de stabilitate şi constanta globală K
Amoniac	NH_3	4	4	$10^{4,1}$, $10^{3,5}$ $10^{2,9}$, $10^{2,1}$ $K = 10^{12,6}$
Etilen-diamina	$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$	4	2	$10^{10,7}$ $10^{9,3}$ $K = 10^{20}$
Dietilen-triamina	$HN(CH_2-CH_2-NH_2)_2$	4	2	10^{16} 10^{5} $K = 10^{21}$
Triamino-trietilen-diamina	$N(CH_2-CH_2-NH_2)_3$	4	1	$10^{18,8}$
Trietilen-tetramina (trien)	$H_2N-CH(CH_2-CH_2-NH_2)-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-CH_2-NH_2$	4	1	$10^{20,5}$

Pentru a compara stabilitatea complecşilor este necesar, după cum se ştie, să se compare concentraţiile ionului metalic în soluţii de aceeaşi concentraţie ale complecşilor. Se compară astfel stabilitatea complexului cu amoniac cu aceea a celui cu trietilen-tetramină, ambii în concentraţii 10^{-1} *m*.

Scanned with OKEN Scanner

În soluția complexului cu amoniacul :

$$[NH_3] = 4\ [Cu^{2+}],$$

deci :

$$K = \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[Cu^{2+}]\,[NH_3]^4} = \frac{c}{4^4\,[Cu^{2+}]^5},$$

și

$$[Cu^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{c}{4^4 \cdot K}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-1}}{256 \cdot 10^{12,6}}} = 6{,}31 \cdot 10^{-4}.$$

În soluția complexului cu trietilen-tetramină, $[Cu^{2+}] = [\text{trien}]$ deci :

$$K = \frac{[[Cu\ \text{trien}]^{2+}]}{[Cu^{2+}]^2} = \frac{c}{[Cu^{2+}]^2},$$

și

$$[Cu^{2+}] = \sqrt{\frac{c}{K}} = \sqrt{\frac{10^{-1}}{10^{20,5}}} = 1{,}78 \cdot 10^{-11}.$$

Prin urmare,

$$\frac{[Cu^{2+}]_{NH_3}}{[Cu^{2+}]_{trien}} = \frac{6{,}31 \cdot 10^{-4}}{1{,}78 \cdot 10^{-11}} = 3{,}54 \cdot 10^{7}.$$

În soluția complexului cu amoniacul, concentrația în ioni de Cu^{2+} este de $3{,}54 \cdot 10^7$ ori mai mare decît în soluția complexului cu trietilen-tetramina.

Din acest exemplu reiese clar că prin chelatizare, stabilitatea complexului crește enorm, mai ales dacă complexantul folosit poate satisface întreaga capacitate de coordinare a metalului.

Se cunosc multe poliamine de tipul trietilen-tetraminei, care pot deci satisface întreaga capacitate de coordinare a multor cationi. Stabilitatea complecșilor de acest tip este însă mult influențată de prezența ionilor de H^+, care scot adendul din sfera de atracție a cationului metalic, formînd sarea de amoniu corespunzătoare. Din acest motiv, acești complexanți nu s-au introdus încă în practica analitică.

Pentru scopuri analitice efectul de chelatizare ar putea fi folosit numai dacă, pe lîngă o mare stabilitate (viraj net al indicatorului), complexul format ar fi puțin sensibil și la acțiunea ionilor de H^+.

Este ușor de înțeles că asemenea chelați se pot obține cu adenzi care pot funcționa și ca acizi, cu condiția ca aceștia să nu fie acizi prea slabi. Dacă adendul este un acid polivalent, acesta trebuie să nu fie prea slab disociat, cel puțin în primele trepte de disociere. Pe de altă parte, este de

prevăzut că pentru a fi solubili, aceşti chelaţi trebuie să fie electroliţi — complecşi interni de ordin superior —, cu anionul complex. Adenzii care îndeplinesc condiţiile arătate provin de la unii acizi, denumiţi complexoni (G. Schwarzenbach).

b. Despre complexoni

Se dă denumirea de complexoni acizilor amino-policarboxilici. Cel mai simplu este acidul imino-diacetic :

$$HN\begin{cases} CH_2 - COOH \\ CH_2 - COOH. \end{cases}$$

Complecşii interni pe care-i dau complexonii cu diferiţi cationi se numesc complexonaţi.

În mod cu totul general, un complexon se va nota cu H_nZ, iar anionul cu Z^{n-}, sau simplu cu Z.

În teoria titrimetriei cu complexoni intervin adeseori reacţiile (în trepte) de formare a complecşilor protonici, după schema :

$$Z^{n-} + H^+ \rightleftharpoons HZ^{(n-1)-},\ HZ^{(n-1)-} + H^+ \rightleftharpoons H_2Z^{(n-2)-} \text{ etc.}$$

De aceea, este mai uşor să se lucreze cu constantele de formare ale complecşilor protonici K_{H_iZ}, care evident sînt inversele constantelor de disociere ale acidului, numai că şi ordinea va fi inversă Astfel, K_{HZ} (pentru complexul monoprotonic) va fi inversă constantei de disociere a ultimei trepte a n-a, a acidului H_nZ.

În ultima vreme s-au sintetizat mulţi complexoni, care se deosebesc prin structură şi proprietăţi şi care dau şi complexonaţi de diferite stabilităţi. Dintre aceşti complexoni, în practica analitică sînt folosiţi numai cîţiva, şi anume :

1. Acidul nitrilo-triacetic, care se notează H_3X şi se mai numeşte şi complexon I. Are următoarea formulă structurală :

$$N\begin{cases} CH_2-COOH \\ CH_2-COOH \\ CH_2-COOH \end{cases}, \text{ respectiv în forma betainică : } H\overset{+}{N}\begin{cases} CH_2-COOH \\ CH_2-COO^- \\ CH_2-COOH \end{cases}$$

Constantele de formare ale complecşilor protonici sînt :

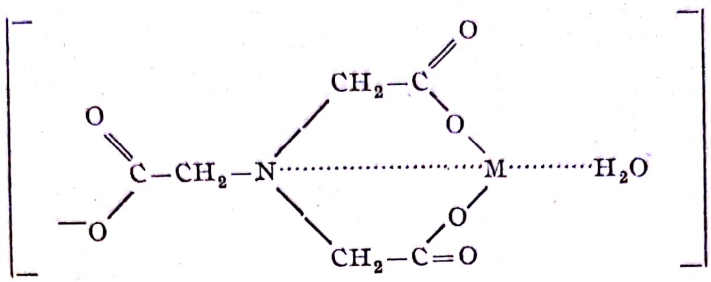
$$K_{HX^{2-}} = 5{,}37 \cdot 10^9,\quad K_{H_2X^-} = 3{,}09 \cdot 10^2 \text{ şi } K_{H_3X} = 7{,}94 \cdot 10.$$

Acidul liber este greu solubil în apă, motiv pentru care nu se foloseşte ca atare, dar sarea sa monosodică NaH_2X, este solubilă. Sarea monosodică se obţine uşor prin adaosul de NaOH la suspensia acidului în apă, pînă la

atingerea unui $pH \approx 2{,}2$ iar sarea disodică, pînă la un $pH \approx 6{,}2$. Cu metalele bivalente formează complexonați, conform reacției :

$$X_2X^- + M^{2+} \rightleftharpoons MX^- + 2H^+$$

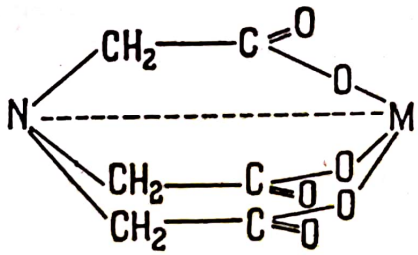
și care ar avea următoarea structură :



Cu metalele trivalente formează complexonați conform reacției :

$$H_2X^- + M^{3+} \rightleftharpoons MX + 2H^+$$

și care ar avea următoarea structură :



În ambele cazuri se formează cicluri de cîte cinci atomi, a căror mare stabilitate a fost observată încă de Ciugaev.

În tabela 87 sînt date constantele de stabilitate ale unor complexonați derivînd de la complexonul I.

Tabela 87

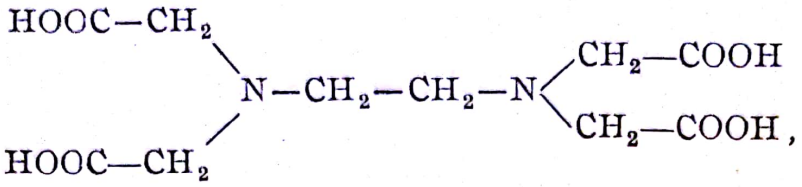
Constantele de stabilitate ale unor complexonați derivînd de la complexonul I

Cationul	Complexonatul	K_{MX}	Cationul	Complexonatul	K_{MX}
Li^+	LiX^{2-}	$1{,}86 \cdot 10^3$	Mn^{2+}	MnX^-	$2{,}75 \cdot 10^7$
Ca^{2+}	CaX^-	$2{,}57 \cdot 10^6$	Co^{2+}	CoX^-	$2{,}40 \cdot 10^{10}$
Sr^{2+}	SrX^-	$9{,}55 \cdot 10^4$	Ni^{2+}	NiX^-	$3{,}39 \cdot 10^{11}$
Ba^{2+}	BaX^-	$6{,}61 \cdot 10^4$	Cu^{2+}	CuX^-	$9{,}12 \cdot 10^{12}$
Mg^{2+}	MgX^-	$2{,}57 \cdot 10^5$	Zn^{2+}	ZnX^-	$4{,}68 \cdot 10^{10}$
Fe^{2+}	FeX^-	$6{,}92 \cdot 10^8$	Pb^{2+}	PbX	$2{,}46 \cdot 10^{11}$
Cd^{2+}	CdX^-	$6{,}79 \cdot 10^9$	La^{3+}	LaX	$3{,}02 \cdot 10^{10}$

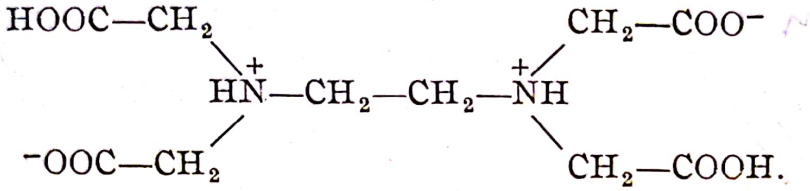
Scanned with OKEN Scanner

Metoda complexometrică care foloseşte ca reactiv acidul nitrilotriacetic se mai numeşte şi nitrilometrie.

2. Acidul etilen-diamino-tetraacetic se notează H_4Y şi se mai numeşte complexon II. Are următoarea formulă structurală :



respectiv forma betainică :



Constantele de formare ale complecşilor protonici sînt :

$$K_{HY^{3-}} = 1{,}82 \cdot 10^{10},\quad K_{H_2Y^{2-}} = 1{,}45 \cdot 10^{6},\quad K_{H_3Y^{-}} = 4{,}68 \cdot 10^{2}$$

şi

$$K_{H_4Y} = 10^{2}.$$

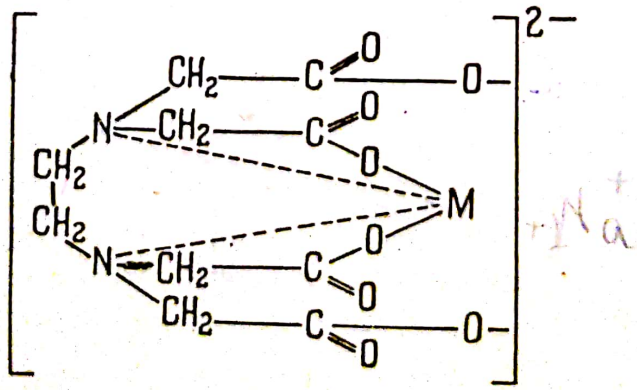
Acidul liber este greu solubil şi de aceea nu se foloseşte ca atare ; se lucrează cu sarea sa disodică Na_2H_2Y, care are o largă utilizare în practica analitică. Aceasta se obţine uşor prin adaos de NaOH la suspensia apoasă a acidului, pînă la atingerea unui pH $\approx 4{,}5$.

Sarea disodică, adică etilen-diamino-tetraacetatul disodic se mai numeşte şi complexon III, versen, versenat de sodiu, trilon B, chelaton etc. În mod prescurtat mai este denumit şi ,,enta'' şi de aceea metoda complexometrică, în care el este folosit ca reactiv, se mai numeşte şi entametrie.

Cu metalele bivalente se formează complexonaţi conform reacţiei :

$$H_2Y^{2-} + M^{2+} \rightleftharpoons MY^{2-} + 2H^{+}$$

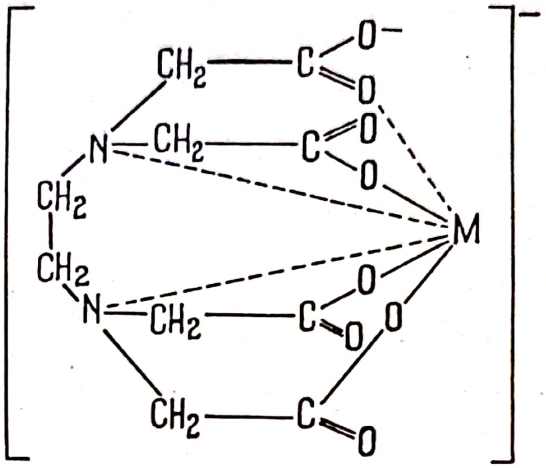
şi care ar avea următoarea structură :



Cu metalele trivalente se formează complexonați conform reacției:

$$H_2Y^{2-} + M^{3+} \rightleftharpoons MY^{-} + 2H^{+}$$

și care ar avea următoarea structură:



După cum se observă în toate aceste cazuri, se formează mai multe cicluri pentaatomice, din care cauză acești complexonați sînt de o mare stabilitate.

În tabela 88 sînt trecute constantele de stabilitate ale unor complexonați derivînd de la complexonul III.

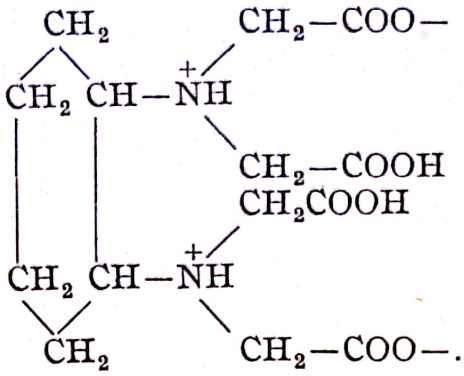
Tabela 88

Constantele de stabilitate ale unor complexonați derivînd de la complexonul III

Cationul	Complexonatul	K_{MY}	Cationul	Complexonatul	K_{MY}
Mg^{2+}	MgY^{2-}	$4{,}90 \cdot 10^{8}$	Hg^{2+}	HgY^{2-}	$6{,}31 \cdot 10^{21}$
Ca^{2+}	CaY^{2-}	$5{,}01 \cdot 10^{10}$	Pb^{2+}	PbY^{2-}	$1{,}10 \cdot 10^{18}$
Sr^{2+}	SrY^{2-}	$4{,}27 \cdot 10^{8}$	Al^{3+}	AlY^{-}	$1{,}35 \cdot 10^{16}$
Ba^{2+}	BaY^{2-}	$5{,}76 \cdot 10^{7}$	Fe^{3+}	FeY^{-}	$1{,}26 \cdot 10^{25}$
Mn^{2+}	MnY^{2-}	$6{,}17 \cdot 10^{13}$	Cr^{3+}	CrY^{-}	$1{,}00 \cdot 10^{23}$
Fe^{2+}	FeY^{2-}	$2{,}14 \cdot 10^{14}$	La^{3+}	LaY^{-}	$3{,}16 \cdot 10^{15}$
Co^{2+}	CoY^{2-}	$2{,}04 \cdot 10^{16}$	Sc^{3+}	ScY^{-}	$1{,}26 \cdot 10^{23}$
Ni^{2+}	NiY^{2-}	$4{,}17 \cdot 10^{18}$	Ga^{3+}	GaY^{-}	$2{,}00 \cdot 10^{20}$
Cu^{2+}	CuY^{2-}	$6{,}31 \cdot 10^{18}$	In^{3+}	InY^{-}	$7{,}94 \cdot 10^{24}$
Zn^{2+}	ZnY^{2-}	$3{,}16 \cdot 10^{16}$	Th^{4+}	ThY^{-}	$1{,}59 \cdot 10^{23}$
Cd^{2+}	CdY^{2-}	$2{,}88 \cdot 10^{16}$	VO^{2+}	VOY^{2-}	$5{,}89 \cdot 10^{18}$

Scanned with OKEN Scanner

3. Acidul 1,2-ciclohexan-diamino-tetraacetic are următoarea structură (forma betainică) și se notează cu H_4T :



Are următoarele constante de stabilitate ale complecșilor protonici :

$$K_{HT^{3-}} = 5{,}01 \cdot 10^{11},\ K_{H_2T^{2-}} = 1{,}32 \cdot 10^{6},\ K_{H_3T^{-}} = 3{,}16 \cdot 10^{3}$$

și

$$K_{H_4T} = 2{,}51 \cdot 10^{2}.$$

Acidul liber este greu solubil în apă, dar sărurile sale de sodiu sînt solubile. Se folosește mai ales sarea sa disodică Na_2H_2T, denumită și complexon IV, care se obține ușor prin adaos de NaOH la suspensia apoasă a acidului, pînă la atingerea unui $pH \approx 4{,}9$.

Formează cu metalele bivalente și trivalente complexonați care au aceeași structură cu cei derivînd de la complexonul III, conform reacțiilor :

$$H_2T^{2-} + M^{2+} \rightleftharpoons MT^{2-} + 2H^{+},$$

respectiv :

$$H_2T^{2+} + M^{3+} \rightleftharpoons MT^{-} + 2H^{+}.$$

Prescurtat este denumit „chenta" și de aceea metoda complexometrică în care el este utilizat ca reactiv se mai numește și chentametrie.

Pînă în prezent, s-au sintetizat mai multe zeci de complexoni.

Este de notat că se pot obține complexonați deosebit de stabili și cu acizi amino-policarboxilici care să conțină mai mult de doi atomi de carbon între cele două grupări aminice, dacă în lanțul dintre cei doi atomi de azot sînt intercalați atomi de oxigen, de sulf, grupa $>N-CH_3$ și care pot forma legături coordinative cu ionul metalic (G. Schwarzenbach, H. Serm, G. Anderegg). Din acest mare număr de complexoni însă, cei trei descriși mai sus prezintă în momentul de față cea mai mare importanță, iar dintre aceștia trei complexonul III joacă un rol deosebit.

Scanned with OKEN Scanner

c. Stabilitatea complexonaților

Ca oricare complex, și complexonații disociază reversibil în soluție, conform reacției :

$$MZ \rightleftharpoons M + Z.$$

(Pentru simplificare, în mod cu totul general, ionul metalic se notează cu M, iar ionul complexonului cu Z, făcîndu-se abstracție de sarcina electrică).

Ori de cîte ori M sau Z vor fi angajați într-o reacție, echilibrul de disociere se va deplasa spre dreapta și deci stabilitatea complexonatului va scădea.

1. Influența $[H^+]$. Aceasta se manifestă în cazul în care ionul de complexon participă la o reacție de forma :

$$Z + nH^+ \rightleftharpoons H_nZ.$$

În tabelele 87 și 88 au fost trecute constantele de stabilitate, respectiv de formare ale unor complexonați rezultați prin reacția :

$$M + Z \rightleftharpoons MZ,$$

în absența ionilor de H^+ și pentru care :

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{[M][Z]}.$$

În prezența ionilor de hidrogen, în soluție există nu numai ionii Z, ci și HZ, H_2Z... și chiar molecule neutre H_nZ. Ionii Z, HZ, H_2Z... $H_{n-1}Z$ provin din disocierea moleculelor H_nZ, care rezultă în urma reacției :

$$Z + nH^+ \rightleftharpoons H_nZ.$$

Din acest motiv, în expresia constantei de formare a complexonatului, în locul [Z], va trebui considerată suma : $[Z] + [HZ] + \ldots + [H_nZ] = \sum_{i=0}^{n} [H_iZ] = [Z]_H = \alpha_H [Z]$, astfel încît pentru constanta aparentă de formare $K_{(MZ)_H}$ într-o soluție în care se află ioni H^+, se obține următoarea expresie :

$$K_{(MZ)_H} = \frac{[MZ]}{[M][Z]_H} = \frac{K_{MZ}}{\alpha_H},$$

în care :

$$\alpha_H = \frac{[Z]_H}{[Z]} = 1 + \sum_{i=1}^{n} [H^+]^i \prod_{i=1}^{n} K_{H_iZ}$$

și depinde deci de $[H^+]$, precum și de constantele de formare ale complecșilor protonici H_iZ ai complexonului respectiv.

Se va calcula, de exemplu, α_H într-o soluţie în care $[H^+] = 10^{-4}$ pentru complexonaţii de tipul MY.

$$\alpha_H = 1 + 10^{-4} \cdot 1{,}82 \cdot 10^{10} + (10^{-4})^2 \cdot 1{,}82 \cdot 10^{10} \cdot 1{,}45 \cdot 10^6 + (10^{-4})^3 \cdot$$
$$\cdot 1{,}82 \cdot 10^{10} \cdot 1{,}45 \cdot 10^6 \cdot 4{,}68 \cdot 10^2 + (10^{-4})^4 \cdot 1{,}82 \cdot 10^{10} \cdot 1{,}45 \cdot 10^6 \cdot 4{,}68 \cdot$$
$$\cdot 10^2 \cdot 10^2 = 2{,}78 \cdot 10^8.$$

Astfel, în soluţia de AlY^-, în care $p\mathrm{H} = 4$,

$$K_{(AlY)_H} = \frac{1{,}35 \cdot 10^{16}}{2{,}78 \cdot 10^8} = 4{,}85 \cdot 10^7.$$

În tabela 89 sînt date valorile α_H pentru complexonul I, complexonul III şi 1,2-ciclohexan-diamino-tetraacetat, în funcţie de pH, iar figura 53 cuprinde reprezentarea grafică $\lg \alpha_H = f(p\mathrm{H})$.

Tabela 89

Valorile coeficientului α_H pentru complexonul I, complexonul III şi 1,2-ciclohexan-diamino-tetraacetat în funcţie de pH

pH	Complexonul I		Complexonul III		1,2-Ciclohexan-diamino-tetraacetat	
	α_H	$\lg \alpha_H$	α_H	$\lg \alpha_H$	α_H	$\lg \alpha_H$
0	$1{,}34 \cdot 10^{14}$	14,13	$1{,}51 \cdot 10^{21}$	21,18	$5{,}27 \cdot 10^{23}$	23,72
1	$1{,}49 \cdot 10^{11}$	11,17	$1{,}59 \cdot 10^{17}$	17,20	$5{,}46 \cdot 10^{19}$	19,74
2	$3{,}52 \cdot 10^8$	8,55	$3{,}89 \cdot 10^{13}$	13,59	$7{,}41 \cdot 10^{15}$	15,87
3	$7{,}16 \cdot 10^6$	6,85	$4{,}27 \cdot 10^{10}$	10,63	$3{,}28 \cdot 10^{12}$	12,52
4	$5{,}54 \cdot 10^5$	5,74	$2{,}78 \cdot 10^8$	8,44	$8{,}80 \cdot 10^9$	9,94
5	$5{,}39 \cdot 10^4$	4,73	$2{,}82 \cdot 10^6$	6,45	$7{,}32 \cdot 10^7$	7,86
6	$5{,}37 \cdot 10^3$	3,73	$4{,}47 \cdot 10^4$	4,65	$1{,}16 \cdot 10^6$	6,06
7	$5{,}38 \cdot 10^2$	2,73	$2{,}09 \cdot 10^3$	3,32	$5{,}67 \cdot 10^4$	4,75
8	$5{,}47 \cdot 10^1$	1,74	$1{,}82 \cdot 10^2$	2,26	$5{,}08 \cdot 10^3$	3,71
9	6,37	0,80	$1{,}93 \cdot 10^1$	1,29	$5{,}01 \cdot 10^2$	2,70
10	1,54	0,19	2,82	0,45	$5{,}11 \cdot 10^1$	1,71
11	1,05	0,02	1,18	0,07	6,01	0,78
12	1,00	0,00	1,00	0,00	1,50	0,18

2. Influenţa $[OH^-]$. În soluţia în care concentraţia în ioni OH^- este suficient de mare, poate avea loc reacţia :

$$MZ + p\mathrm{OH}^- = M(OH)_pZ,$$

cu formare de hidroxo-complecşi, astfel că stabilitatea complexonatului scade.

În cazul complexonaţilor coloraţi, formarea de hidroxo-complecşi este însoţită de schimbarea culorii, de exemplu :

$$\underset{\text{violet}}{CrY^-} + OH^- = \underset{\text{albastru}}{CrOHY^{2-}}.$$

În soluții mai concentrate în ioni de OH^-, se pot forma hidroxo-complecși mai bogați în OH^-, iar, final, se poate forma chiar hidroxidul metalic. În cazul de mai sus, de exemplu :

$$CrOHY^{2-} + OH^- = Cr(OH)_2Y^{3-}$$

și

$$Cr(OH)_2Y^{3-} + OH^- = Cr(OH)_3 + Y^{4-}.$$

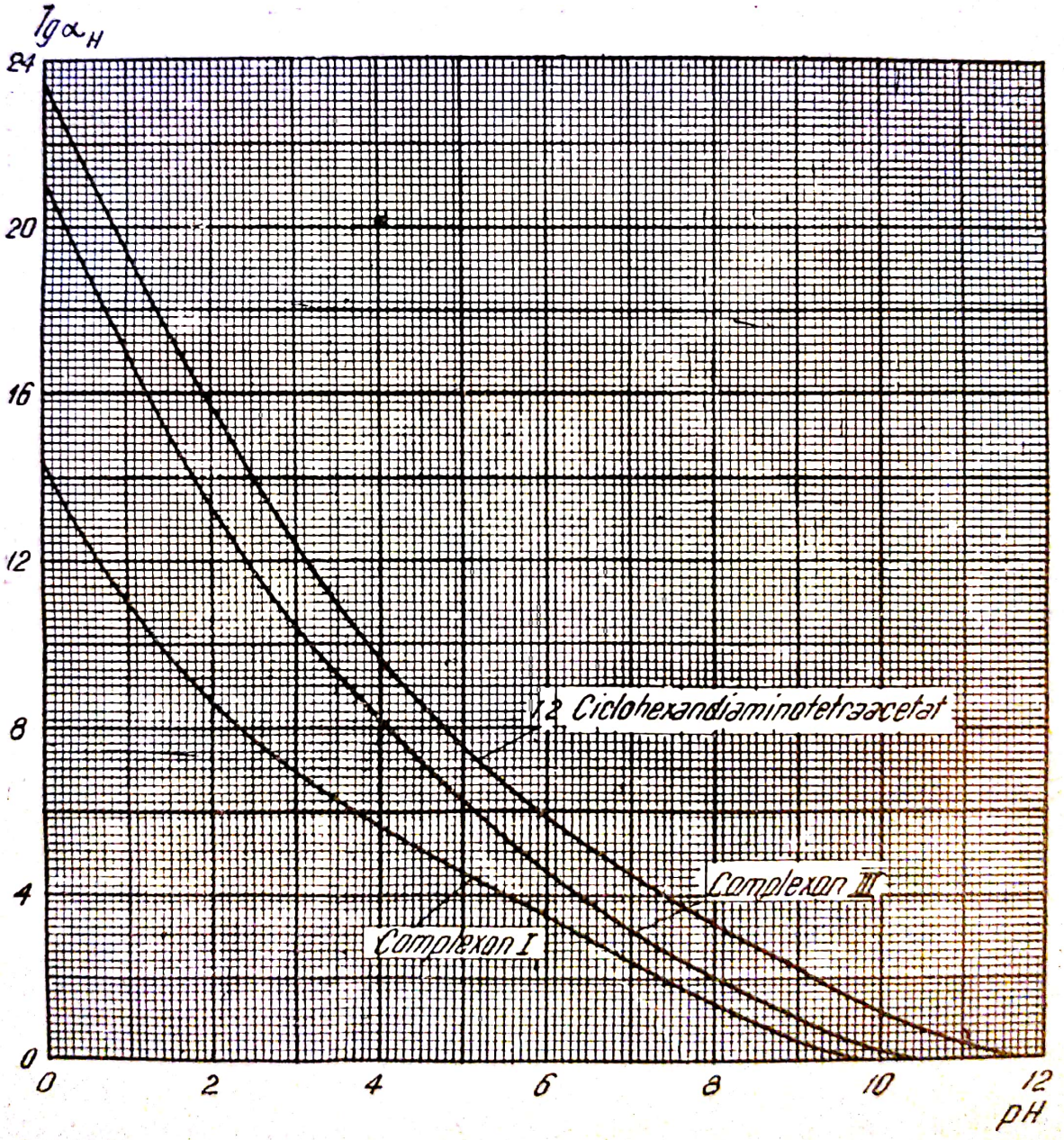


Fig. 53. Dependența dintre lg α_H și pH.

3. Influența altor complexanți. Dacă în soluția unui complexonat se adaugă un alt complexant A, poate avea loc următoarea reacție:

$$M + nA \rightleftharpoons [MA_n]$$

în funcție de stabilitatea noului complex $[MA_n]$ și de concentrația în A.

Astfel, de exemplu, dacă se adaugă KCN în soluția complexonatului de nichel cu complexonul III (sau de Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}) va avea loc următoarea reacție:

$$NiY^{2-} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-} + Y^{4-}.$$

Complexonații pot fi mult labilizați și în cazul în care complexul care se va forma este mai puțin stabil, dacă noul complexant se adaugă în cantitate mare. Astfel, cu amoniacul poate avea loc următoarea reacție globală:

$$ZnY^{2-} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+} + Y^{4-}.$$

Noul complex $[MA_n]$ care se formează va fi disociat în trepte:

$$\begin{aligned} [MA_n] &\rightleftharpoons [MA_{n-1}] + A \\ [MA_{n-1}] &\rightleftharpoons [MA_{n-2}] + A \\ &\vdots \\ [MA] &\rightleftharpoons M + A. \end{aligned}$$

În soluția noului complexant deci, există nu numai ioni M, ci și $[MA]$, $[MA_2]$ ... $[MA_n]$. În acest caz în expresia constantei de formare a complexonatului, în locul $[M]$ va trebui să se considere:

$$[M] + [MA] + \dots [MA_n] = \sum_{i=0}^{n} [MA_i] = [M]_A = \beta_A [M].$$

Din acest motiv, pentru constanta aparentă de formare $K_{(MZ)_A}$, în soluția în care se află și complexantul A se obține următoarea expresie:

$$K_{(MA)_A} = \frac{[MZ]}{[M]_A [Z]} = \frac{K_{MZ}}{\beta_A},$$

în care:

$$\beta_A = \frac{[M]_A}{[M]} = 1 + \sum_{i=1}^{n} [A]^i \prod_{i=0}^{n} K_{MA_i}$$

și depinde atît de A cît și de constantele de formare ale complecșilor MA_i.

Se va calcula, de exemplu, β_A în soluția în care $[NH_3] = 10^{-1}$ pentru ZnY^{2-}.

$$K_{ZnA_1} = 3{,}13 \cdot 10^2, \quad K_{ZnA_2} = 2{,}88 \cdot 10^2,$$

$$K_{ZnA_3} = 2{,}33 \cdot 10^2 \text{ și } K_{ZnA_4} = 1{,}41 \cdot 10^2,$$

$$\beta_{NH_3} = 1 + 10^{-1} \cdot 3{,}13 \cdot 10^2 + (10^{-1})^2 \cdot 3{,}13 \cdot 10^2 \cdot 2{,}88 \cdot 10^2 +$$

$$+ (10^{-1})^3 \cdot 3{,}13 \cdot 10^2 \cdot 2{,}88 \cdot 10^2 \cdot 2{,}33 \cdot 10^2 +$$

$$+ (10^{-1})^4 \cdot 3{,}12 \cdot 10^2 \cdot 2{,}88 \cdot 10^2 \cdot 2{,}33 \cdot 10^2 \cdot 1{,}41 \cdot 10^2 = 3{,}2 \cdot 10^5.$$

Prin urmare, în soluția de ZnY^{2-}, în care $[NH_3] = 10^{-1}$,

$$K_{(ZnY^{2-})_{NH_3}} = \frac{3{,}16 \cdot 10^{16}}{3{,}2 \cdot 10^5} = 9{,}87 \cdot 10^{10}.$$

Dacă în soluția complexonatului există atît ioni H^+ cît și complexant auxiliar, evident că pentru constanta aparentă de formare a complexonatului, $K_{(MZ)_{H,A}}$, va rezulta expresia :

$$K_{(MZ)_{H,A}} = \frac{[MZ]}{[MA]\,[Z]_H} = \frac{K_{MZ}}{\alpha_H \beta_A}.$$

Fie de exemplu în soluția în care :

$$[NH_3] = 10^{-1} \ (\beta_A = 3{,}2 \cdot 10^5) \text{ și } pH = 10 \ (\alpha_H = 2{,}82)$$

(o soluție tampon de $NH_3 + NH_4Cl$). În acest caz,

$$K_{(ZnY^{2-})_{H,NH_3}} = \frac{3{,}16 \cdot 10^{16}}{2{,}82 \cdot 3{,}2 \cdot 10^5} = 3{,}5 \cdot 10^{10}.$$

4. Influența anionilor care pot precipita cationul se manifestă numai atunci cînd se atinge produsul de solubilitate al precipitatului. Astfel, de exemplu, din soluția de ZnY^{2-}, va precipita ZnS la un adaos de Na_2S.

În general, așa după cum s-a mai spus, adaosul oricărei substanțe care poate reacționa fie cu ionul metalic, fie cu anionul complexant, descompune complexonatul.

d. Indicarea sfîrșitului titrării în titrimetria cu complexoni

Indicatori reactivi de cationi (indicatori metalici sau complexometrici)

Din cauza formării complexului într-o singură treaptă — pe de o parte —, pe de altă parte, din cauza marei stabilități a majorității complexonaților, în jurul punctului de echivalență apar în general variații mari de pM. Din acest motiv, în titrimetria cu complexoni se folosesc mulți

indicatori metalici, care permit o uşoară şi precisă sesizare a sfîrşitului titrării.

Mecanismul de funcţionare al unui asemenea indicator complexometric, la titrarea cationilor cu complexoni, se poate reprezenta în modul următor:

— La adaosul indicatorului în soluţia de cation M:

$$M + I \rightleftharpoons MI. \qquad (1)$$

Între timp are loc reacţia de titrare:

$$M + Z \rightleftharpoons MZ.$$

— Cu excesul de complexon Z:

$$MI + Z = MZ + I. \qquad (2)$$

Aşadar, culoarea se va schimba de la aceea caracteristică moleculelor MI, la aceea caracteristică indicatorului liber, I.

Indicatorii complexometrici formează cu cationul tot un complex intern (chelat) MI, dar pentru ca să aibă loc şi reacţia (2), adică virajul, este necesar ca în condiţiile de lucru, stabilitatea complexului MI să fie mai mică decît stabilitatea complexonatului MZ, care rezultă prin titrare. Chiar dacă această condiţie este îndeplinită pentru un viraj net, mai este necesar ca atît reacţia (2) cît şi reacţia (1) să se petreacă cu viteză mare.

Aproape de punctul de echivalenţă, cînd concentraţia [M] scade, poate avea loc şi reacţia (2), care determină apariţia de molecule I. Este necesar ca indicatorul I care se formează în aceste condiţii să reacţioneze cu viteză mare cu M — conform reacţiei (1) — pentru că numai în acest caz schimbarea de culoare devine reversibilă.

Pentru a se obţine un viraj net al indicatorului, deci pentru o sesizare uşoară a punctului de echivalenţă, este necesar să fie îndeplinite următoarele condiţii:

$$\frac{K_{MZ}}{K_{MJ}} \geqslant 10^4 \quad \text{şi} \quad K_{MZ} \geqslant 10^4.$$

Unii indicatori complexometrici sînt şi indicatori de pH. Deasemenea, şi unii compuşi chelatici MI îşi schimbă culoarea în funcţie de pH.

În reacţia de titrare cu un complexon (H_2X^-, H_2Y^{2-}, H_2T^{2-}):

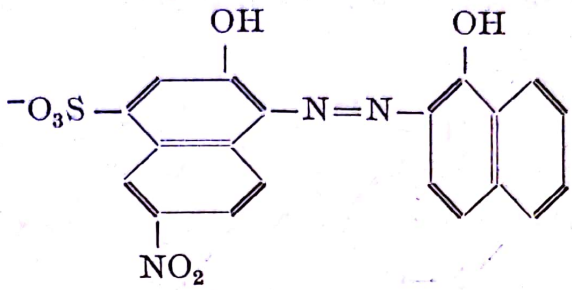
$$M^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{2-} + 2H^+,$$

rezultă întotdeauna ioni de H^+. Din acest motiv, pentru a nu avea loc o interferenţă a schimbărilor de culoare ale celor doi indicatori de pH (I şi

MI), în titrimetria complexometrică este necesar să se lucreze la un pH aproape constant, folosind soluții tampon.

Numărul indicatorilor complexometrici se ridică la cîteva zeci. Se vor descrie numai cîțiva.

1) Negrul eriocrom T, sau pe scurt erio T, este un colorant cu următoare structură :



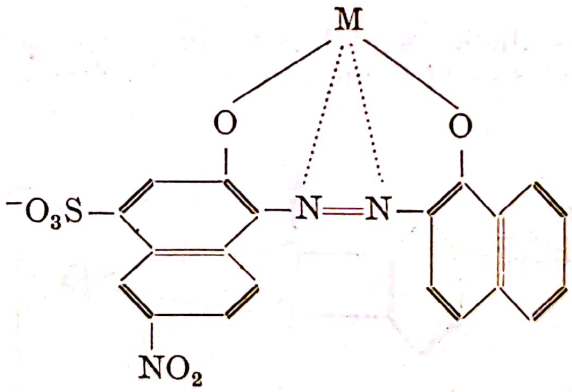
Se notează cu H_2I^- și formează complecși cu diferiți cationi în proporție 1 : 1 (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+} etc.), după reacția :

$$M^{2+} + H_2I^+ \rightleftharpoons MI^- + 2H^+,$$

sau complecși în proporție 1 : 2 (cu Zn^{2+}), după reacția :

$$M^{2+} + 2H_2I^- \rightleftharpoons M(HI^-)_2 + 2H^+.$$

Structura unui chelat cu un metal bivalent este următoarea :



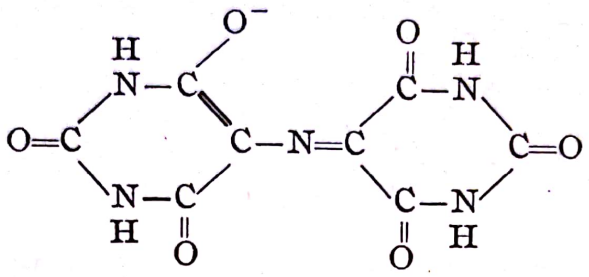
Atît indicatorul cît și complecșii săi cu diferiți cationi sînt și indicatori de pH. Între pH = 7 — 11, indicatorul ca atare este colorat în albastru, iar culoarea compusului MI cu Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Ga^{3+} etc. este roșie.

În soluție apoasă nu este prea stabil și de aceea, fie că se folosește o soluție proaspătă (de maximum două zile), fie că se face un amestec cu NaCl sau cu $NaNO_3$ (prin majorare intimă), în proporție de 1 p. indicator :

500 p. sare. Din acest amestec se foloseşte o asemenea cantitate, încît soluţia să fie suficient de colorată în albastru (la titrarea complexonilor cu cationi), sau în roşu (la titrarea cationilor cu complexoni), adică aproximativ 0,3 g amestec (0,6 mg indicator) la 50 ml soluţie.

Soluţia indicatorului în alcool izopropilic (de 99%) este stabilă luni de zile şi deci se poate folosi ca atare.

2. Murexidul este sarea de amoniu a acidului purpuric şi are următoarea structură :



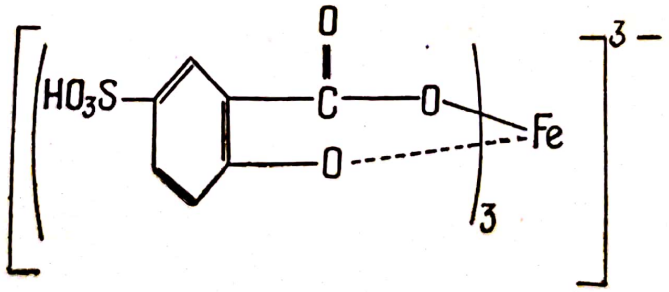
Se notează cu H_4I^- şi formează complecşi în raportul 1:1, adică de forma MH_2I^-, de culori diferite : portocaliu cu Cu^{2+}, roşu cu Ca^{2+}, galben cu Ni^{2+}, Co^{2+} şi Zn^{2+}.

Atît indicatorul cît şi complecşii săi cu diferiţi cationi sînt şi indicatori de *p*H.

Soluţia indicatorului este roşie la un *p*H < 9 şi albastră la un *p*H > 9.

Murexidul în soluţie apoasă este mult mai nestabil decît erio T şi de aceea se va lucra numai cu amestec de 1 p. indicator : 100 p. NaCl, din care se adaugă aproximativ 0,1 g (1 mg indicator) la 50 ml soluţie.

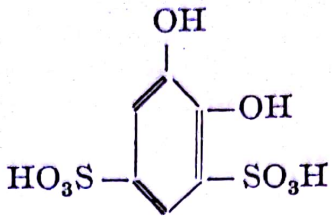
3. Acidul sulfo-salicilic se foloseşte mai ales pentru titrarea Fe^{3+}, cu care dă la *p*H $= 8 - 11{,}5$ un complex de forma :



a cărui culoare depinde de *p*H. Astfel, la *p*H $= 2{,}0 - 2{,}5$, culoarea complexului este roşie $[Fe(Sal)]^+$, la *p*H $= 4 - 8$, culoarea este brună $[Fe(Sal)_2]^-$, iar la *p*H > 8 este galben $[Fe(Sal)_3]^{3-}$. La *p*H < 2, complexul începe să se decoloreze, din cauza descompunerii.

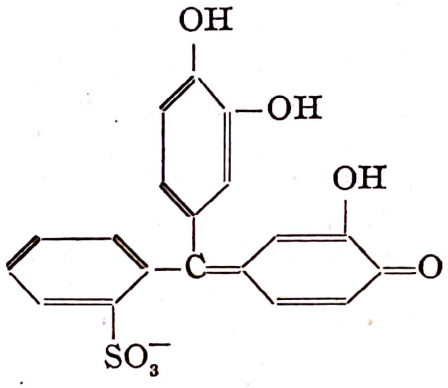
Se foloseşte în soluţie apoasă 1%.

4. Tironul este sarea de sodiu a acidului pirocatechin-3,5-disulfonic.



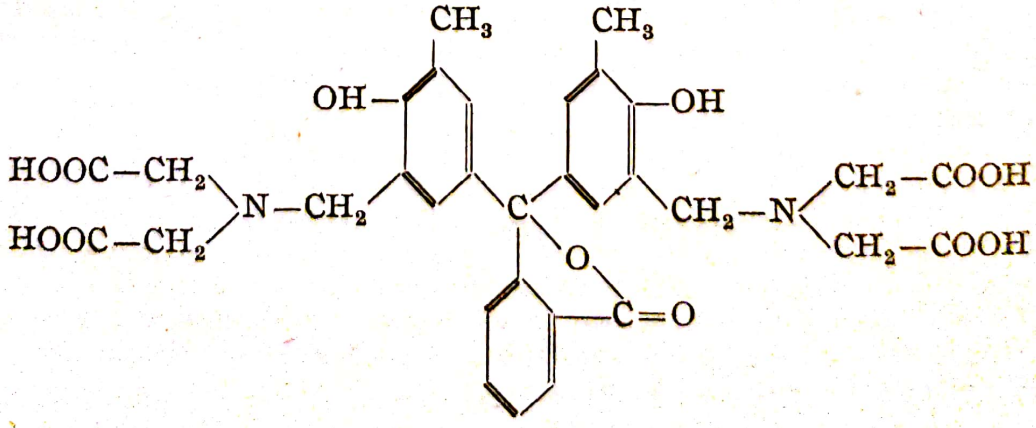
Se folosește pentru titrarea Fe^{3+} cu care formează la $pH = 1 - 4$, un complex 1 : 1 de culoare albastră; la $pH = 5 - 7$, complexul de constituție 1:2, este de culoare violetă. La $pH > 7$, complexul $1Fe^{3+} : 3$ I, are culoarea roșu-portocalie. Se folosește în soluție apoasă 2%, care este stabilă.

5. Violetul de pirocatechină este o sulfoftaleină, respectiv acidul 3,3′,4′-trihidroxifuxon-2″-sulfonic :

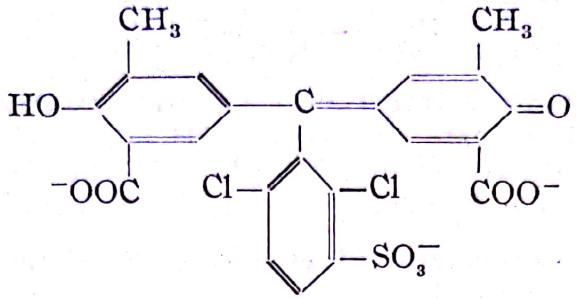


Formează complecși de culoare albastră cu o serie de cationi : Cu^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} în mediu alcalin. În mediu acid cu Bi^{3+} formează un complex albastru, iar cu Th^{4+} un complex roșu. Se folosește în soluție apoasă 0,1%, destul de stabilă.

6. Ftalein-complexonul în mediu alcalin formează cu cationii alcalino-pământoși complecși colorați. Astfel cei de Ca^{2+} și Mg^{2+} au culoarea roșie, iar cei de Ba^{2+} și Sr^{2+} sînt violeți. Cu cationii metalelor grele se blochează, deoarece formează complecși foarte stabili. Se folosește o soluție 0,1% în amoniac, a cărei stabilitate este destul de scăzută (aprox. o săptămînă).



7. Cromazurolul S este sarea de sodiu a acidului 2,6-diclor-dimetil-sulfohidroxifuxon-dicarboxilic se foloseşte pentru determinarea complexometrică în mediu acid a fierului, aluminiului, cuprului şi zirconiului, iar în mediu alcalin a calciului, bariului şi magneziului. Se foloseşte în soluţie apoasă 0,4%.



Indicatori redox

În titrarea complexometrică, ca de altfel şi în aceea de precipitare, indicatorii redox se pot folosi numai atunci cînd în soluţie se află un sistem redox de forma $M^{n+} + p^{e-} \rightleftharpoons M^{m+}$, al cărui potenţial variază din cauza reacţiei complexonului folosit, cu unul dintre cationii M^{n+} sau M^{m+}.

Astfel la titrarea în mediu acid a unei soluţii de Fe^{3+} în care se află desigur şi urme de ioni Fe^{2+}, potenţialul scade în decursul titrării, deoarece dacă considerăm formula potenţialului redox:

$$E = E_0 + 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

în timp ce concentraţia ionului Fe^{2+} nu se modifică decît puţin (doar prin diluţie), nefiind angajat în aceste condiţii ($pH \approx 2$) de către complexonul III, concentraţia ionului Fe^{3+} scade mult, iar la punctul de echivalenţă înregistrează o scădere puternică, însoţită de o scădere corespunzătoare a potenţialului redox al soluţiei.

În cazul titrării Zn^{2+}, dacă în soluţie se adaugă puţină $K_4[Fe(CN)_6]$, impurificată desigur cu urme de $K_3[Fe(CN)_6]$, atunci în timp ce concentraţia ionilor $[Fe(CN)_6]^{3-}$ nu se modifică decît puţin (nu precipită cu Zn^{2+}), concentraţia ionilor $[Fe(CN)_6]^{4-}$ se va modifica mult şi anume va creşte, căci din precipitatul de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, ionii de Zn^{2+} vor fi angajaţi de complexon, o dată cu solubilizarea precipitatului. Din aceste motive, potenţialul redox:

$$E = E_0 + 0{,}0058 \lg \frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$$

va scădea pe măsură ce titrarea progresează.

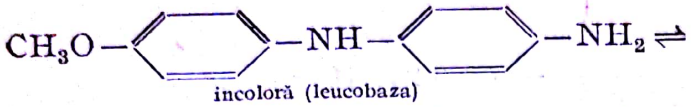
Dacă se va titra o soluţie de complexon cu o soluţie de Zn^{2+} în prezenţa celor doi anioni complecşi (adaos de ferocianură şi fericianură), potenţialul va creşte pe măsură ce titrarea progresează.

Scanned with OKEN Scanner

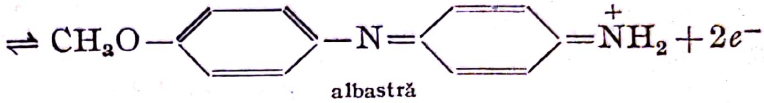
Ca indicatori redox în complexometrie se folosesc următorii:

1. Albastru variamin B (4-metoxi-4′-amino-difenilamina). Se folosește sub forma redusă (leucobaza), care în soluția de Fe^{3+} se oxidează o dată cu colorarea soluției în albastru. La punctul de echivalență, din cauza scăderii potențialului, apare din nou forma redusă incoloră (virajul va fi de la albastru la galben din cauza culorii FeY^-).

Sistemul redox al indicatorului este de forma următoare:

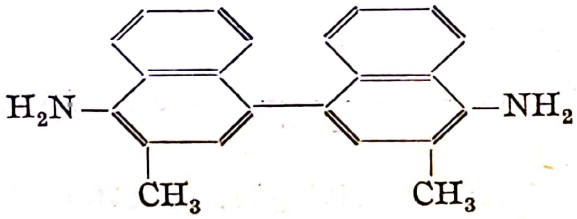


incoloră (leucobaza)



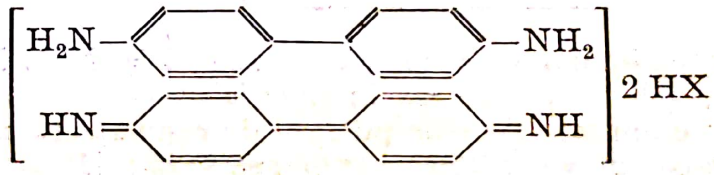
albastră

2. 3,3′-dimetilnaftidina (4,4′-diamino-3,3′-dimetil-1,1′-dinaftil). În mediu acid, leucobaza (incoloră) se oxidează cu



fericianura la o formă roșu-violet, în cazul titrării complexonului III cu Zn^{2+} și în prezență de ferocianură (ce conține și puțină fericianură). La titrarea Zn^{2+} cu complexon III, culoarea trece de la roșu-violet la incolor.

3. Benzidina. Fiind redusă se oxidează ușor la un produs albastru, chinonic, cu următoarea structură probabilă:



În soluție acetică 1% se folosește pentru titrarea complexonului III cu Zn^{2+} la determinări indirecte (excesul de complexon la dozarea Al^{3+} sau a complexonului III pus în libertate din complexonatul de aluminiu cu F^-, din complexonatul de titan cu PO_4^{3-}, etc.)

Despre intervalul de viraj al indicatorilor complexometrici. Intervalul de viraj pentru un anumit cation, adică intervalul de pM care corespunde unei transformări MI $\rightarrow$ M + I de la 10% pînă la 90%, depinde mult de pH, deoarece și constanta de formare $K_{MI} = \frac{[MI]}{[M][I]}$, ca pentru oricare complex, depinde de pH.

Din expresia constantei de formare a MI, rezultă:

$$[M] = \frac{1}{K_{MI}} \cdot \frac{[MI]}{[I]} = \frac{1}{K_{MI}} \cdot \frac{1-\alpha}{\alpha},$$

α fiind gradul de disociere al complexului MI. Dacă se cunoaşte K_{MI}, se poate calcula [M], respectiv pM, pentru $\alpha = 0{,}1$ şi 0,9, adică tocmai intervalul de viraj. Astfel, de exemplu pentru complexul Mg·erio T, la pH = 10, $K_{MgI} = 2{,}75 \cdot 10^5$,

$$[Mg]_{\alpha=0,1} = \frac{1}{2{,}75 \cdot 10^5} \cdot \frac{0{,}9}{0{,}1} = 3{,}27 \cdot 10^{-5}$$

şi

$$p\text{Mg} = 4{,}49.$$

Pentru $\alpha = 0{,}9$, $[Mg]_{\alpha=0,9} = \frac{1}{2{,}75 \cdot 10^5} \cdot \frac{0{,}1}{0{,}9} = 4{,}04 \cdot 10^{-7}$ şi pMg = 6,39.

Pentru:

$$\alpha = 0{,}5, \quad [Mg^{2+}] = \frac{1}{K_{MgI}} = \frac{1}{2{,}75 \cdot 10^5} = 3{,}63 \cdot 10^{-6}, \quad p\text{Mg} = 5{,}44$$

astfel încît exponentul indicatorului (corespunzător unei transformări de 50%), adică $p\text{Mg}_{1/2} = 5{,}44$.

În general, intervalul de viraj al indicatorilor complexometrici este aproximativ de două unităţi de pM şi este cuprins între $p\text{M} = pK_{MI} - 1$ şi $p\text{M} = pK_{MI} + 1$.

e. Curba de titrare complexometrică

1. Titrarea cationilor cu complexoni ($M + Z \rightleftharpoons MZ$). Pînă la punctul de echivalenţă, [M] se calculează în funcţie de cantitatea de complexon adăugată. Foarte aproape însă de punctul de echivalenţă nu se mai poate neglija [M] din complex şi astfel va trebui să se ia: $[M]_{total} = [M]_{netitrat} + [M]_{complex} = b + x$. În acest caz,

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{(b+x)x} = \frac{c}{(b+x)x},$$

respectiv:

$$K_{MZ} \cdot x^2 + K_{MZ} \cdot bx - c = 0,$$

de unde:

$$x = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{c}{K_{MZ}}} = [M]_{complex}$$

Aşadar $p\text{M} = -\lg(b + x)$.

La punctul de echivalență, în soluție există numai MZ, astfel încît [M] = [Z] și, din expresia constantei de formare,

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{[M][Z]} = \frac{[MZ]}{[M]^2},$$

rezultă :

$$[M] = \sqrt{\frac{[MZ]}{K_{MZ}}}.$$

Foarte aproape după punctul de echivalență, nu se poate neglija [Z] din complex și astfel va trebui să se ia $[Z]_{total} = [Z]_{excesc} + [Z]_{complex} = a + y$. În acest caz, $K_{MZ} = \frac{[MZ]}{y(a+y)} = \frac{c}{y(a+y)}$, respectiv $K_{MZ} \cdot y^2 + K_{MZ} \cdot ay - c = 0$, de unde :

$$y = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{c}{K_{MZ}}}.$$

Deci :

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{[M][Z]_{total}} = \frac{c}{[M][Z]_{total}},$$

de unde :

$$[M] = \frac{1}{K_{MZ}} \cdot \frac{c}{[Z]_{total}}.$$

Mult după punctul de echivalență, va exista un exces mai mare de complexon și din expresia constantei de formare a complexonatului rezultă :

$$[M] = \frac{1}{K_{MZ}} \cdot \frac{[MZ]}{[Z]_{exces}}.$$

Se va calcula acum curba de titrare $Mg^{2+} + H_2Y^{2}$. Inițial, $[Mg^{2+}] = 10^{-1}$, $pMg = 1$ și se titrează cu H_2Y^{2-} de concentrație tot 10^{-1} *m*. Deoarece $K_{MgY^{2-}} = 4{,}9 \cdot 10^8$ și cum la $pH = 10$, $\alpha_H = 2{,}82$, rezultă că :

$$K_{(MgY)_H} = \frac{4{,}9 \cdot 10^8}{2{,}82} = 1{,}72 \cdot 10^8.$$

Pentru 10% reactiv adăugat, $[Mg^{2+}] = 8{,}18 \cdot 10^{-3}$ și $pMg = 1{,}09$. Pentru 99,9% reactiv adăugat, $[MgY^{2-}] = c = 5 \cdot 10^{-2}$, $b = 5 \cdot 10^{-5}$ și $x = 5{,}3 \cdot 10^{-6}$. Deci :

$[Mg^{2+}]_{total} = b + x = 5 \cdot 10^{-5} + 5{,}3 \cdot 10^{-6} = 5{,}53 \cdot 10^{-5}$ și $pMg = 4{,}26$.

La 100% reactiv adăugat :

$$[Mg^{2+}] = \sqrt{\frac{[MgY^{2-}]}{K_{MgY}}} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{1{,}72 \cdot 10^8} = 1{,}71 \cdot 10^{-5} \text{ și } pMg = 4{,}77.$$

Pentru 100,1% reactiv adăugat:

$$[MgY^{2-}] = c = 5 \cdot 10^{-2},\ a = 5 \cdot 10^{-5} \text{ şi } y = 5{,}3 \cdot 10^{-6}.$$

Deci:

$$[H_2Y^{2-}]_{total} = 5 \cdot 10^{-5} + 5{,}3 \cdot 10^{-6} = 5{,}53 \cdot 10^{-5}$$

şi astfel:

$$[Mg^{2+}] = \frac{1}{1{,}72 \cdot 10^{8}} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-2}}{5{,}53 \cdot 10^{-5}} = 5{,}25 \cdot 10^{-6}, \text{ iar } pMg = 5{,}28$$

Pentru 101% reactiv adăugat:

$$[H_2Y^{2-}] = 4{,}98 \cdot 10^{-4},\ [MgY^{2-}] = 4{,}98 \cdot 10^{-2}$$

şi

$$[Mg^{2+}] = \frac{1}{K_{MgY^{2-}}} \cdot \frac{[MgY^{2-}]}{[H_2Y^{2-}]} = \frac{1}{1{,}72 \cdot 10^{8}} \cdot \frac{4{,}98 \cdot 10^{-2}}{4{,}98 \cdot 10^{-4}} = 5{,}81 \cdot 10^{-7},$$

iar:

$$pMg = 6{,}24.$$

În tabela 90 sînt trecute valorile pMg pentru diferite momente ale titrării unei soluţii de Mg^{2+} cu complexon III, iar în figura 54 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare.

Tabela 90

Valorile pMg la titrarea Mg^{2+} cu H_2Y^{2-} pentru diferite concentraţii şi la $pH = 10$

$[Mg^{2+}]$ iniţial	pMg										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
$10^{-1}m$	1,00	1,09	1,48	2,28	3,30	4,26	4,77	5,28	6,24	7,24	7,94
$10^{-2}m$	2,00	2,09	2,48	3,28	4,30	5,07	5,27	5,47	6,24	7,24	7,94
$10^{-3}m$	3,00	3,09	3,48	4,28	5,30	5,73	5,77	5,81	6,24	7,24	7,94

În tabela 91 sînt trecute valorile ΔpMg în jurul punctului de echivalenţă pentru eroarea de ± 1% şi ± 0,1% la titrarea Mg^{2+} cu H_2Y^{2-}, la $pH = 10$.

Fie acum titrarea $Mg^{2+} + H_2Y^{2-}$ la $pH = 9$, pentru care $\alpha_H = 19{,}3$ şi la $pH = 8$, pentru care $\alpha_H = 1{,}82 \cdot 10^{2}$.

Tabela 91

Valorile ΔpMg în jurul punctului de echivalență la titrarea Mg^{2+} cu H_2Y^{2-} la pH = 10

$[Mg^{2+}]$ inițial	ΔpMg	
	$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$
$10^{-1}\ m$	2,94	1,02
$10^{-2}\ m$	1,94	0,40
$10^{-3}\ m$	0,94	0,08

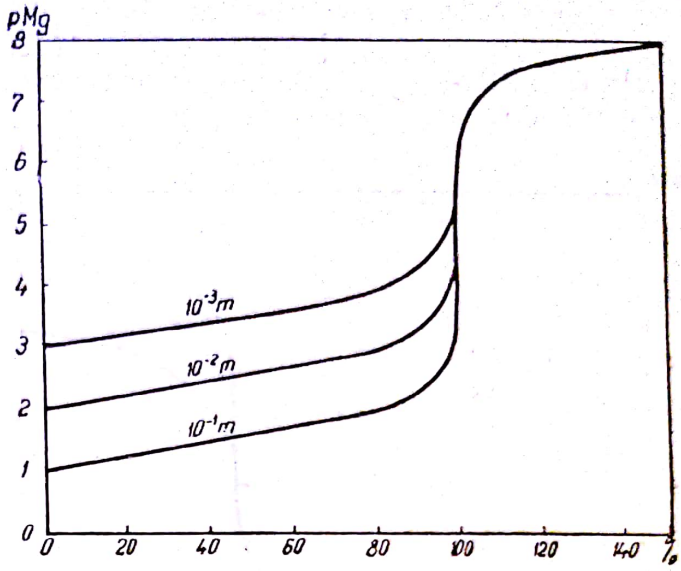


Fig. 54. Curbele de titrare ale Mg^{2+} cu H_2Y^{2-} la pH = 10.

Deci la :

$$p\text{H} = 9,\ K_{MgY^{2-}} = \frac{4{,}9 \cdot 10^8}{19{,}3} = 2{,}53 \cdot 10^7$$

și la pH = 8,00,

$$K_{MgY^{2-}} = \frac{4{,}9 \cdot 10^8}{1{,}8210^2} = 2{,}69 \cdot 10^6.$$

În tabela 92 sînt date valorile pMg la titrarea unei soluții de Mg^{2+} cu o concentrație $10^{-1}\ m$ la pH = 10, pH = 9 și pH = 8, iar în figura 55 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare.

Tabela 92

Valorile pMg la titrarea Mg^{2+} în concentrație $10^{-1}m$ cu H_2Y^{2-} pentru diferite valori ale pH-ului

pH	pMg										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10	1,00	1,09	1,48	2,28	3,30	4,26	4,77	5,28	6,24	7,24	7,94
9	1,00	1,09	1,48	2,28	3,30	4,12	4,35	4,58	5,40	6,40	7,40
8	1,00	1'09	1,48	2,28	3,27	3,79	3,87	3,95	4,47	5,47	6,47

În tabela 93 sînt trecute valorile ΔpMg în jurul punctului de echivalență pentru eroarea de $\pm 1\%$ și $\pm 0{,}1\%$ la titrarea Mg^{2+} în concentrație $10^{-1}\ m$ cu H_2Y^{2-}, în funcție de pH.

În tabela 94 sînt trecute valorile pM în jurul punctului de echivalenţă pentru titrarea soluţiei unui cation M în concentraţie 10^{-2} m, cu complexonul Z, într-o soluţie de concentraţie tot de 10^{-2} m, în funcţie de constanta de formare a complexonatului.

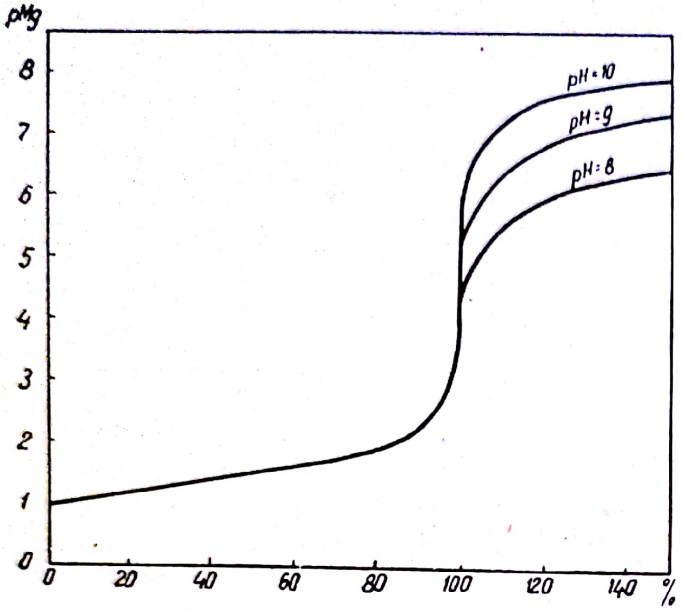


Tabela 93

Valorile ΔpMg în jurul punctului de echivalenţă la titrarea Mg^{2+} în concentraţie $10^{-1}m$, cu H_2Y^{-2} în funcţie de pH

pH	ΔpMg	
	$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$
10	2,94	1,02
9	2,10	0,46
8	1,20	0,16

Fig. 55. Curbele de titrare ale Mg^{2+} în concentraţie $10^{-1}m$ cu H_2Y^{2-}

În tabela 95 sînt cuprinse valorile ΔpM în jurul punctului de echivalenţă pentru eroarea de $\pm 1\%$ şi $\pm 0{,}1\%$, la titrarea cationului M în concentraţie 10^{-2} m, cu complexonul Z în concentraţie 10^{-2} m, în funcţie de constantele de formare ale complexonaţilor.

Tabela 94

Valorile pM în jurul punctului de echivalenţă la titrarea unui cation M în concentraţie 10^{-2} m cu un complexon Z în concentraţie tot 10^{-2} m, în funcţie de constantele de formare al complexonaţilor

K_{MZ}	pM				
	99%	99,9%	100%	100,1%	101%
10^{7}	4,23	4,60	4,65	4,70	5,07
10^{8}	4,29	5,00	5,15	5,30	6,01
10^{9}	4,30	5,23	5,65	6,07	7,00
10^{10}	4,30	5,29	6,15	7,01	8,00
10^{11}	4,30	5,30	6,65	8,00	9,00
10^{12}	4,30	5,30	7,15	9,00	10,00
10^{13}	4,30	5,30	7,65	10,00	11,00
10^{14}	4,30	5,30	8,15	11,00	12,00
10^{15}	4,30	5,30	8,65	12,00	13,00
10^{16}	4,30	5,30	9,15	13,00	14,00
10^{17}	4,30	5,30	9,65	14,00	15,00
10^{18}	4,30	5,30	10,15	15,00	16,00
10^{19}	4,30	5,30	10,65	16,00	17,00
10^{20}	4,30	5,30	11,15	17,00	18,00

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 95

Valorile ΔpM în jurul punctului de echivalență pentru eroarea ±1% și ±0,1%, la titrarea cationilor M în concentrație 10^{-2} *m*, cu complexonul Z în concentrație 10^{-2} *m*, în funcție de constantele de formare ale complexonaților

K_{MZ}	ΔpM		K_{MZ}	ΔpM	
	$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$		$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$
10^{7}	0,84	0,10	10^{14}	7,70	5,70
10^{8}	1,72	0,30	10^{15}	8,70	6,70
10^{9}	2,70	0,84	10^{16}	9,70	7,70
10^{10}	3,70	1,72	10^{17}	10,70	8,70
10^{11}	4,70	2,70	10^{18}	11,70	9,70
10^{12}	5,70	3,70	10^{19}	12,70	10,70
10^{13}	6,70	4,70	10^{20}	13,70	11,70

Pentru soluțiile 10^{-1} *m*, valorile ΔpM sînt mai mari cu o unitate la $e = \pm 1\%$ și la $e = \pm 0{,}1\%$ pentru complexonații mai stabili ($K_{MZ} > 10^{11}$).

Este de menționat că valorile pM din tabela 94, pînă la punctul de echivalență, sînt valabile numai în absența oricărui alt complexant (amoniac, tartrat etc.). În practica analitică este necesar uneori să se lucreze la pH mai mare (se va explica ulterior de ce), însă în acest caz ar putea precipita hidroxidul sau sarea bazică a cationului. Pentru a-l menține în soluție, se va adăuga un complexant oarecare, astfel încît complexul format să fie mai puțin stabil decît complexonatul ce va rezulta prin titrare. În aceste condiții, este evident că pînă la punctul de echivalență valorile pM vor fi mai mari și deci și valorile ΔpM (tabela 95) vor fi mai mici, deorece și constantele aparente de formare a complexoraților, $K_{(MZ)A}$, vor fi mai mici.

Din toate aceste considerații, reiese clar că variația de pM(ΔpM) în jurul punctului de echivalență este cu atît mai mare, cu cît stabilitatea complexonatului ce se formează este mai mare și cu cît soluția este mai concentrată.

2. Titrarea complexonilor cu soluțiile cationilor. ($Z + M \rightleftharpoons MZ$). Uneori nu se poate titra direct cationul cu soluția unui complexon. În acest caz, soluției de cation i se adaugă un exces din soluția de complexon care urmează să fie apoi retitrat (titrare indirectă).

Toate considerațiile expuse la titrarea cationilor cu complexoni sînt strict valabile și în acest caz. Pentru calculul lui pM, înainte de punctul de echivalență, la titrarea $Z + M \rightleftharpoons MZ$, se folosesc considerațiile de după punctul de echivalență de la titrarea $M + Z \rightleftharpoons MZ$ și invers. Curba de titrare va fi orientată invers, adică de la valori mari pentru pM către valori mai mici.

Datele din tabela 94 sînt valabile în sensul următor : valorile pM pentru 101%, vor fi egale pentru 99% reactiv adăugat, iar cele pentru 100,1% din tabelă vor fi valabile pentru 99,9% soluție de cation M adăugat în soluția de complexon.

Scanned with OKEN Scanner

f. Alegerea indicatorului la titrarea cu complexoni

Alegerea indicatorului la titrarea cu complexoni ar urma să se facă după aceleaşi criterii ca la titrarea prin neutralizare. Intervalul de viraj al indicatorului complexometric trebuie să fie cuprins între limitele de pM corespunzătoare la $(100-e)\%$ şi $(100+e)\%$ reactiv adăugat.

În general, indicatorul se alege astfel încît $pK_{MI} = pM_{1/2}$ să fie cît mai aproape de $pM_{100\%}$ (v. şi anexa II).

g. Eroarea de titrare în titrimetria cu complexoni

Ca şi în celelalte metode volumetrice, eroarea de titrare se datoreşte virajului indicatorului la un alt pM decît cel de echivalenţă.

1. Titrarea cationilor cu complexoni Se va considera că indicatorul îşi schimbă culoarea înaintea punctului de echivalenţă, deci $pM_i < pM_e$. În acest moment $[M]_{total} = 10^{-pM_i}$. Din concentraţia $[M]_{total}$ va trebui să se scadă $[M]_{complex} = x$ pentru a afla $[M]_{titrabil} = [M]_{total} - x$.

Pentru a calcula pe x se pleacă de la expresia constantei de formare (stabilitate) a complexonatului :

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{[Z][M]_{total}} = \frac{\frac{V_1}{V_2}c_M}{x \cdot 10^{-pM_i}} = \frac{V_1 c_M}{V_2 \cdot x \cdot 10^{-pM_i}},$$

de unde :

$$x = [Z]_{complex} = [M]_{complex} = \frac{V_1 c_M}{V_2 K_{MZ} \cdot 10^{-pM_i}}.$$

(V_1 este volumul iniţial, V_2 este volumul final şi c_M este concentraţia iniţială a cationului M).

Aşadar,

$$[M]_{titrabil} = 10^{-pM_i} - \frac{V_1 c_M}{V_2 K_{MZ} \cdot 10^{-pM_i}},$$

adică :

$$\frac{V_2}{1\,000}\left(10^{-pM_i} - \frac{V_1 c_M}{V_2 K_{MZ} \cdot 10^{-pM_i}}\right) \text{moli},$$

cantitate care raportată la cantitatea de $\frac{V_1}{1\,000} \cdot c_M$ moli M cît era la începutul titrării, duce la următoarea formulă pentru eroarea de titrare :

$$E.T. = -100 \frac{V_2\left(10^{-pM_i} - \frac{V_1 c_M}{V_2 K_{MZ} \cdot 10^{-pM_i}}\right)}{V_1 c_M} \%.$$

Se consideră $10^{-pM_i} = 4$, $V_2 = 80$ ml, $V_1 = 50$ ml, $c_{Mg} = 5 \cdot 10^{-2}$ și $K_{MgY^{2-}} = 1{,}72 \cdot 10^8$. În acest caz:

$$E.T. = -100 \frac{80\left(10^{-4} - \frac{50 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{80 \cdot 1{,}72 \cdot 10^8 \cdot 10^{-4}}\right)}{50 \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = -0{,}31\ \%.$$

Dacă x ar fi fost neglijat,

$$E.T. = -100 \frac{80 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = -0{,}32\ \%.$$

În general, se poate neglija x și deci eroarea de titrare în acest caz se va calcula cu ajutorul formulei:

$$E.T. = -100 \frac{V_2 \cdot 10^{-pM_i}}{V_1 \cdot c_M}\ \%.$$

După punctul de echivalență, deci dacă $pM_i > pM_e$, eroarea va fi desigur în plus și se va calcula din excesul de complexon Z.

Din:

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{[M][Z]},$$

rezultă:

$$[Z] = \frac{[MZ]}{K_{MZ}[M]} = \frac{\frac{V_1}{V_2} \cdot c_M}{K_{MZ} \cdot 10^{-pM_i}} = \frac{V_1 \cdot c_M}{V_2 K_{MZ} \cdot 10^{-pM_i}},$$

adică:

$$\frac{V_1 c_M}{1\,000 \cdot K_{MZ} \cdot 10^{-pM_i}} \text{ moli},$$

cantitate, care raportată la cantitatea inițială de $\frac{V_1}{1\,000} c_M$ moli, duce la următoarea formulă pentru eroarea de titrare:

$$E.T. = +100 \cdot \frac{1}{K_{MZ} \cdot 10^{-pM_i}}\ \%$$

(se neglijează [Z] provenit din disocierea complexonatului).

Astfel, dacă la titrarea de mai sus indicatorul ar vira la $pM = 6$,

$$E.T. = +100 \cdot \frac{1}{1{,}72 \cdot 10^8 \cdot 10^{-6}} = +0{,}58\%.$$

Este de menționat că la titrarea cu complexoni a soluțiilor cationilor, erori în plus se vor obține numai atunci cînd stabilitatea complexului MI

este apropiată de aceea a complexonatului MZ şi cînd, pentru a se obţine virajul conform reacţiei MI + Z ⇌ MZ + I, adică pentru a se deplasa suficient spre dreapta acest echilibru, este necesar să se adauge un exces de complexon Z.

Mai trebuie amintit că în formula erorii de titrare, dacă:

$$pM_i < pM_e, \quad [M]_{total} = 10^{-pM},$$

se înţelege nu numai concentraţia ionică, ci întreaga concentraţie a cationului. Astfel, dacă M formează un complex cu A (complexant auxiliar: NH_3, tartrat etc.), aşa cum s-au dezvoltat formulele erorii de titrare:

$$[M]_{total} = [M] + [MA_1] + [MA_2] + \ldots + [MA_n] = \sum_{i=0}^{n} [MA_i].$$

Acesta este cazul la titrarea cationilor care formează amine cu amoniacul, cazul plumbului care se titrează în soluţie de tartrat etc.

Formula erorii de titrare, dacă $pM_i > pM_e$, are însă un caracter general.

2. Titrarea complexonilor cu soluţiile cationilor. Pînă la punctul de echivalenţă, deci dacă $pM_i > pM_e$,

$$E.T. = -100 \frac{1}{K_{MZ} \cdot 10^{-pM_i}} \%.$$

La titrarea complexonilor cu soluţiile cationilor, eroarea va fi în minus numai dacă valoarea K_{MI} va fi apropiată de constanta de formare a complexonatului. În acest caz, virajul indicatorului se va produce conform reacţiei:

$$I + M \rightleftharpoons MI$$

deoarece K_{MI} fiind mai mare, în soluţia în care [Z] este mic (aproape de sfîrşitul titrării), echilibrul acestei reacţii poate fi suficient de mult deplasat spre dreapta.

După punctul de echivalenţă, deci dacă $pM_i < pM_e$,

$$E.T. = +100 \frac{V_2 \cdot 10^{-pM_i}}{V_1 c_M} \%.$$

Şi în acest caz $[M] = 10^{-pM_i} = \sum_{i=0}^{n} [MA_i]$, dacă se lucrează în prezenţa unui complexant auxiliar (pentru menţinerea în soluţie a cationului M la pH-ul de lucru).

C. Metode de dozare a cationilor

Se titrează cu soluțiile sărurilor alcaline ale complexonilor după următoarea reacție generală :

$$M^{p+} + H_nZ^{m-} = MZ^{(m+n-p)} + nH^+.$$

Așadar, întotdeauna rezultă ioni H^+ ; pentru a nu labiliza complexonatul și pentru ca indicatorul să nu-și schimbe culoarea și sub acțiunea variației de pH, ca o regulă generală, titrarea se execută în soluție tampon.

S-a arătat că stabilitatea complexonaților scade mult o dată cu scăderea pH-ului (v. valorile α_H în tabela 89) și de aceea unii cationi nu s-ar putea titra decît în soluții mai sărace în ioni H^+, deci la valori mai mari ale pH-ului. În aceste condiții însă ar putea precipita săruri bazice sau chiar hidroxizii acestor cationi. În aceste cazuri este deci necesar să se lucreze în prezența unui complexant potrivit (amoniac, tartrat etc.), care să mențină cationul în soluție, dar care să formeze un complex suficient de puțin stabil MA_n, pentru ca să poată avea loc reacția :

$$MA_n + Z \rightleftharpoons MZ + nA.$$

Este necesar așadar ca $K_{MA} \ll K_{MZ}$.

a. Prepararea și stabilirea titrului soluției de complexon III

Soluția de complexon III se prepară sau prin dizolvarea în apă a unei anumite cantități din sarea disodică ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$), sau prin dizolvarea cu NaOH a acidului liber H_4Y în suspensie, pînă la atingerea unui pH$\approx$4,5.

Stabilirea titrului se va face cu o soluție de Mg^{2+} sau de Zn^{2+}, la pH $\approx$10 în soluție tampon de $NH_4Cl + NH_3$ (70 g NH_4Cl + 570 ml soluție NH_3 cu $d = 0{,}90$ se aduc cu apă la 1 l) și în prezență de erio T. Se titrează pînă la virajul culorii de la albastru la roșu.

Titrul soluției de complexon (în Na_2H_2Y) va fi :

$$T = \frac{n \cdot T_M \cdot 336{,}22}{M \cdot m}$$

în care n sînt ml soluție de Mg^{2+} sau Zn^{2+}, m sînt ml soluție de complexon, T_M este titrul soluției de Mg sau de Zn, iar M este greutatea atomică a magneziului, respectiv a zincului.

Soluția de complexon III cu titru cunoscut se poate obține și de la sarea disodică $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (M = 372,25), care este o substanță etalon, dizolvîndu-se în apă la balon cotat 37,225 g pentru o soluție 10^{-1} m etc.

Păstrate în vase de sticlă „moale" soluţiile foarte diluate, $10^{-3}\ m$, de complexon III îşi schimbă titrul din cauza reacţiei cu ionii de calciu din sticlă. Variaţia titrului soluţiilor mai concentrate ($c > 10^{-2}\ m$) este neînsemnată. Se recomandă totuşi ca sticla în care se va păstra soluţia să fie ţinută cîteva ore cu o soluţie fierbinte de complexon. Cel mai indicat este ca vasul să fie din material sintetic, de exemplu, din polietilenă.

b. Titrarea soluţiilor cu un singur cation

Titrarea cationilor se poate realiza după mai multe procedee în funcţie de natura cationului, de indicatorul avut la dispoziţie etc.

a. Titrarea directă are loc după schema:

$$M + Z \rightleftharpoons MZ$$

şi se poate realiza dacă K_{MZ} este suficient de mare pentru a avea ΔpM mare în jurul punctului de echivalenţă. Pentru un viraj net, deci pentru o titrare precisă, mai este necesar ca $K_{MI} < K_{MZ}$ şi ca viteza reacţiilor care au loc să fie mare, adică transformările:

$$M + Z \rightleftharpoons MZ, \quad M + I \rightleftharpoons MI \quad \text{şi} \quad MI + Z \rightleftharpoons MZ + I$$

să se petreacă cu viteză mare.

Nu se va putea titra direct, de exemplu, Cr^{3+} cu H_2Y^{2-}, deoarece viteza reacţiei de formare a complexonatului cromic este foarte scăzută. De asemenea, nu se va putea titra direct Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+} şi Ti^{4+} cu H_2Y^{2-}, în prezenţă de erio T, deoarece $K_{CuI} > K_{CuY}$, deci nu se va obţine nici un viraj al indicatorului (decît eventual cu un mare exces de complexon).

După cum s-a mai arătat, mecanismul schimbării culorii indicatorului în titrarea directă este următorul:

$$MI + Z \rightleftharpoons MZ + I; \qquad (1)$$

la începutul titrării, culoarea este aceea a complexului MI, iar la sfîrşitul titrării, culoarea este aceea a indicatorului I.

Dacă $K_{MI} > K_{MZ}$, reacţia (2) nu are loc, decît poate numai cu un exces de complexon. Dacă $K_{MI} \ll K_{MZ}$, reacţia (2) are loc chiar înainte de punctul de echivalenţă, iar virajul indicatorului nu este net. Astfel, de exemplu, deoarece pentru erio T şi la $p\mathrm{H} = 10$, $K_{MgI} = 2{,}75 \cdot 10^5$ şi $K_{MgY} = 1{,}7 \cdot 10^8$, virajul indicatorului este destul de net la titrarea cu H_2Y^{2-}. În schimb, la titrarea calciului în aceleaşi condiţii, virajul nu este net, deoarece $K_{CaI} = 6{,}92 \cdot 10^3 < 10^4$ (v. p. 470).

1. Dozarea magneziului în prezență de erio T. Soluția neutră de sare de magneziu, care nu conține mai mult de 25 mg Mg în 100 ml, se aduce în prealabil la pH $\approx$ 10 cu o soluție tampon de $NH_4Cl + NH_3$ (70 g NH_4Cl + 570 ml soluție de NH_3 cu $d = 0{,}90$ se aduc cu apă la 1 l). Pentru 100 ml soluție de analizat se adaugă 2 ml soluție tampon și 0,3 g indicator. Se titrează apoi cu o soluție $10^{-2}\,n$ de complexon III pînă la trecerea culorii de la roșu la albastru-persistent.

Cantitatea de magneziu din proba analizată va fi:

$$\text{g Mg} = \frac{n \cdot T \cdot 24{,}32}{336{,}32}.$$

(T este titrul soluției de complexon exprimat în Na_2H_2Y).

Dacă soluția conține prea puțin magneziu, titrarea nu va fi suficient de exactă. În acest caz, se adaugă o soluție titrată de $ZnSO_4$ și se titrează la 30...40 °C suma $Zn^{2+} + Mg^{2+}$.

Se obține un viraj și mai net, dacă se folosește un amestec de indicatori, de exemplu, erio T + metiloranj sau erio T + galben-dimetil.

Toate celelalte metale jenează titrarea.

2. Dozarea zincului și cadmiului în prezență de erio T se poate face la pH = 7 — 10. La 100 ml soluție aproape neutră, care nu conține mai mult de 25 mg Zn, respectiv mai mult de 50 mg Cd, se adaugă 2 ml soluție tampon și se titrează cu complexon III la 30 ... 40 °C, pînă la trecerea culorii de la roșu la albastru. Toate celelalte metale jenează titrarea.

Cantitatea de metal din proba analizată va fi:

$$\text{g Zn} = \frac{n \cdot T \cdot 65{,}377}{336{,}22}, \quad \text{respectiv} \quad \text{g Cd} = \frac{n \cdot T \cdot 112{,}41}{336{,}22}.$$

3. Dozarea plumbului în prezență de erio T. Soluției care nu conține peste 30 mg Pb, i se adaugă 5 ml dintr-o soluție molară de tartrat de sodiu și potasiu și se neutralizează apoi cu NaOH. Se adaugă apoi în continuare 2 ml soluție tampon și se titrează pînă la virajul culorii de la roșu la albastru. Toate celelalte metale jenează titrarea.

Cantitatea de plumb din proba analizată va fi:

$$\text{g Pb} = \frac{n \cdot T \cdot 207{,}21}{336{,}22}.$$

4. Dozarea fierului în prezență de acid sulfosalicilic se poate face în soluție acidă chiar la pH = 1. La pH = 1,

$$\alpha_H = 1{,}59 \cdot 10^{17} \text{ și } K_{(FeY)_H} = \frac{1{,}26 \cdot 10^{25}}{1{,}59 \cdot 10^{17}} = 7{,}49 \cdot 10^7 \approx 10^8.$$

După cum rezultă din datele cuprinse în tabela 95, chiar pentru o soluție 10^{-2} *m*, ΔpFe = 1,72 pentru o eroare de $\pm 1\%$. Așadar, soluția de Fe^{3+} care nu conține sub 20 mg Fe la 100 ml se aduce la pH $\approx$ 2 și se titrează în prezență de acid sulfo-salicilic (2 ml soluție 1% pentru 100 ml soluție) până la virajul de la roșu la galben (culoarea complexonatului feric) ; jenează Sb^{3+}, Bi^{2+}, Zr^{4+} și Th^{4+}.

5. Dozarea nichelului în prezență de murexid. Soluției de titrat care nu conține mai mult de 15 mg Ni la 200 ml, i se adaugă indicatorul și 5 ml soluție tampon de $NH_4Cl + NH_3$. Se titrează până aproape de punctul de echivalență, când se mai adaugă 10 ml amoniac concentrat. Se termină titrarea la trecerea culorii de la galben la violet. Toate celelalte metale stînjenesc titrarea.

Cantitatea de Ni din proba analizată va fi :

$$g\ Ni = \frac{n \cdot T \cdot 58{,}69}{336{,}22}.$$

6. Dozarea cobaltului în prezență de murexid. Soluției de analizat care nu conține mai mult de 25 mg Co la 100 ml, i se adaugă indicatorul și apoi soluția tampon, până la colorarea în galben. Dacă în timpul adaosului de complexon culoarea trece la portocaliu din cauza scăderii pH-ului, se adaugă din nou amoniac (în picături), până ce revine la galben. Se termină titrarea în momentul în care culoarea virează spre violet. Toate celelalt metale stînjenesc titrarea.

Cantitatea de cobalt din proba analizată va fi :

$$g\ Co = \frac{n \cdot T \cdot 58{,}94}{336{,}22}.$$

7. Dozarea cuprului în prezență de murexid. Soluției de analizat care conține mai puțin de 20 mg Cu la 100 ml, i se adaugă amoniac până la dizolvarea precipitatului și apoi un mic exces până la atingerea unui pH $\approx$ 8. Se titrează până la trecerea culorii de la galben-verzui la violet. Toate celelalte metale stînjenesc titrarea.

Cantitatea de cupru din proba analizată va fi :

$$g\ Cu = \frac{n \cdot T \cdot 63{,}54}{336{,}22}.$$

8. Dozarea zincului în prezență de murexid. Soluția de analizat care conține mai puțin de 25 mg Zn la 100 ml, se aduce cu NaOH la pH $\sim$ 5. Se adaugă 10 ml soluție de NH_4Cl 1 *m* și apoi o soluție de NH_4OH 1 *m* până la dizolvarea precipitatului de $Zn(OH)_2$. Final, soluția va avea pH = = 8 — 9. Se titrează acum la temperatura camerii în prezență de murexid până la trecerea culorii de la galben la violet. Toate celelalte metale stînjenesc titrarea.

9. Dozarea calciului în prezență de murexid. Soluției neutre care conține mai puțin de 5 mg Ca la 100 ml i se adaugă 10 ml NaOH 1*n*

Scanned with OKEN Scanner

(pentru 100 ml) și se titrează repede (indicatorul se alterează și prin carbonatarea soluției poate precipita $CaCO_3$), pînă la trecerea culorii de la roz la violet. Toate celelalte metale stînjenesc titrarea. Adaosul de verde-naftol-B îmbunătățește virajul indicatorului (se folosește un amestec de murexid + verde-naftol-B în raportul 1 : 5 ; 0,1 g murexid + 0,5 g verde-naftol-B + 10 g NaCl).

Cantitatea de calciu din proba analizată va fi :

$$\text{g Ca} = \frac{n \cdot T \cdot 40{,}08}{336{,}22}.$$

10. Dozarea bismutului în prezență de violet de pirocatechină. Soluția de titrat care conține cel mult 50 mg Bi la 100 ml, se aduce cu amoniac la $p\text{H} = 2 - 3$. Se adaugă apoi 3—4 picături indicator (soluție apoasă 0,1%) ; soluția trebuie să fie colorată în albastru. Dacă soluția este prea acidă, se va colora în violet și în acest caz se adaugă cu atenție amoniac diluat pînă la colorarea în albastru. În continuare, se titrează cu soluție de complexon pînă la trecerea culorii de la albastru la galben.

Virajul este foarte net și se poate determina bismutul chiar în soluții $2 \cdot 10^{-3}\ m$.

Cantitatea de bismut din proba analizată va fi :

$$\text{g Bi} = \frac{n \cdot T \cdot 209}{336{,}22}.$$

b. Titrarea indirectă se realizează conform schemei :

$$M + Z_{(\text{în exces})} \rightleftharpoons MZ + Z_{(\text{exces})} ; \quad Z_{(\text{exces})} + M' \rightleftharpoons M'Z.$$

Așadar, soluției cationului de dozat M i se adaugă un exces dintr-o soluție titrată de complexon care se retitrează apoi cu un alt cation M'.

Este necesară utilizarea titrării indirecte dacă nu există un indicator potrivit pentru cazul dat, sau dacă viteza reacțiilor $M + Z \rightleftharpoons MZ$ și $M + I \rightleftharpoons MI$ este prea mică. De asemenea, dacă la pH-ul la care trebuie să se lucreze (la care stabilitatea complexonatului este suficient de mare), cationul de dozat nu se poate menține în soluție, va trebui de asemenea să se folosească o titrare indirectă.

În cazul unor reacții $M + Z \rightleftharpoons MZ$ foarte lente (Cr^{3+}, In^{3+}, Al^{3+}), după adaosul complexonului în exces, este necesar să se încălzească sau chiar să se fiarbă soluția.

Excesul de complexon se va titra cu o soluție $MgSO_4$, de $ZnSO_4$ sau de $MnSO_4$, în condițiile în care acești cationi se titrează direct cu complexonul folosit.

Pentru a se obține rezultate corecte la titrarea indirectă, este necesar, evident, ca la titrarea excesului de complexon să îndeplinească nu numai condițiile unei titrări directe, dar și ca $K_{M'Z} < K_{MZ}$. În caz contrar, desigur

după ce tot excesul de complexon a fost consumat de soluţia cationului M′ ($Z + M' = M'Z$), în continuare va avea loc şi reacţia :

$$MZ + M' = M'Z + M.$$

Numai dacă se alege un astfel de indicator, încît acesta să-şi schimbe culoarea cu cationii M, această condiţie nu este necesar a fi îndeplinită. În acest caz, sfîrşitul titrării va fi indicat nu de reacţia :

$$M' + I \rightleftharpoons M'I,$$

ci de reacţia :

$$I + M \rightleftharpoons MI.$$

Astfel, de exemplu, pentru dozarea indirectă a Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, excesul de complexon nu va putea fi titrat cu o soluţie de Fe^{3+} în prezenţă de acid sulfosalicilic sau de alt indicator pentru Fe^{3+}, întrucît $K_{FeY} > K_{MY}$ şi pînă la urmă se va titra tot complexonul adăugat, nu numai cel aflat în exces.

O excepţie o avem numai în cazul în care viteza reacţiei :

$$MZ + M' = M'Z + M$$

este foarte mică. În acest caz, reacţia :

$$I + M' \rightleftharpoons M'I$$

petrecîndu-se cu viteză mare, se obţine un viraj al indicatorului persistent cîteva secunde şi astfel se poate observa sfîrşitul titrării.

Această situaţie o găsim la determinarea indirectă a Al^{3+}. Reacţia :

$$AlY^- + Fe^{3+} = FeY^- + Al^{3+}$$

se petrece cu viteză atît de mică, deşi :

$$\frac{K_{FeY^-}}{K_{AlY}} = \frac{1{,}26 \cdot 10^{25}}{1{,}35 \cdot 10^{16}} = 9{,}33 \cdot 10^8$$

încît în prezenţă de acid sulfosalicilic se obţine în viraj net, persistent 4—5 secunde.

1. Dozarea nichelului şi cobaltului în prezenţă de erio T. Soluţie acestor cationi (cel mult 30 mg la 100 ml), i se adaugă un exces din soluţia de complexon III de titru cunoscut, se neutralizează cu NaOH şi apoi se adaugă 2 ml soluţie tampon pentru 100 ml soluţie. Se titrează cu $MgSO_4$ pînă la virajul culorii de la albastru la roşu.

Cantitatea de Ni sau de Co din proba analizată va fi :

$$g\ Ni = 58{,}69\left(\frac{m \cdot T_c}{336{,}22} - \frac{n \cdot T}{24{,}32}\right),$$

respectiv :

$$g\ Co = 58{,}94\left(\frac{m \cdot T_c}{336{,}22} - \frac{n \cdot T}{24{,}32}\right).$$

(m sînt ml soluție de complexon cu titrul T_c și n sînt ml soluție Mg cu titrul T).

2. Dozarea aluminiului în prezență de acid sulfosalicilic. Soluției de analizat, i se adaugă un exces din soluția de complexon III de titru cunoscut, se aduce la pH $\approx 5{,}5$ cu o soluție de NaOH, apoi se adaugă pentru 100 ml soluție, 10 ml soluție tampon de acid acetic + acetat (volume egale de soluție $10^{-1}\,m$ de CH_3COOH și soluție $5{,}6 \cdot 10^{-1}\,m$ de CH_3COONa).

După o scurtă fierbere, se răcește și se titrează cu o soluție de $FeCl_3$ pînă la virajul culorii la roșu. În timpul titrării, pH-ul nu va trebui să scadă sub 4. De aceea se controlează pH-ul și la nevoie se adaugă din nou soluție tampon.

Cu toate că stabilitatea complexonatului de fier este cu mult mai mare decît a celui de aluminiu, reacția inversă :

$$AlY^- + Fe^{3+} = FeY^- + Al^{3+}$$

care ar fi însoțită de descompunerea complexului FeI, provocînd deci un viraj nestabil — deși este posibilă, se petrece totuși cu o viteză foarte scăzută în aceste condiții (pH > 4), astfel încît virajul este net.

Cantitatea de Al din proba analizată va fi :

$$g\ Al = 26{,}97\left(\frac{m \cdot T_c}{336{,}22} - \frac{n \cdot T}{55{,}85}\right).$$

(m, T_c, n și T au aceleași semnificații ca la determinarea nichelului și cobaltului).

3. Dozarea aluminiului în prezență de benzidină. Soluției de analizat i se adaugă un exces din soluția de complexon III, apoi se alcalinizează cu amoniac în prezență de fenolftaleină. Se decolorează cu puțin acid clorhidric (3—4 picături), se adaugă 5 ml soluție tampon acid acetic + acetat de amoniu (1 litru apă cu 500 g acetat de amoniu + 20 ml acid + acetic glacial), apoi 1 ml soluție 0,2% de fericianură de potasiu, 1 ml soluție 0,1% de ferocianură de potasiu și 1 ml soluție 1% de benzidină în acid acetic. În continuare, se titrează excesul de complexon cu o soluție de acetat de zinc pînă la colorarea soluției în albastru-persistent.

4. Dozarea cromului în prezență de acid sulfosalicilic. Soluției de analizat, care nu trebuie să conțină mai mult de 4 mg Cr la 100 ml, i se

adaugă un exces de soluție complexon III, se aduce la pH $\approx 4{,}5$ cu o soluție tampon de acid acetic + acetat, se fierbe cinci minute. Se formează complexonatul de crom și soluția se colorează în roz-violet-pal. Se răcește și se titrează cu soluție de $FeCl_3$ pînă la virajul culorii la roșu; pH-ul poate să ajungă pînă la 1,5.

Cantitatea de crom din proba analizată va fi:

$$g\ Cr = 52{,}01 \left(\frac{m \cdot T_c}{336{,}22} - \frac{n \cdot T}{55{,}55} \right)$$

(m, T_c, n și T_c au aceleași semnificații ca la determinarea nichelului și cobaltului).

c. Titrarea prin substituție se realizează conform schemei

$$M + M'Z \rightleftharpoons MZ + M'.$$

Așadar, soluției cationului M i se adaugă un exces din soluția complexonatului M'Z, astfel încît echilibrul de mai sus se deplasează spre dreapta. Cationul M' rezultat din reacție se titrează apoi după unul din procedeele descrise. Condiția fundamentală a realizării acestui procedeu de titrare este următoarea $K_{MZ} > K_{M'Z}$.

De obicei, M'Z este complexonatul de magneziu (MgY^{2-}), iar magneziul rezultat din reacție se titrează cu complexon III în prezență de erio T la pH ≈ 10. Se mai folosește, de asemenea, și complexonatul de mangan (MnY^{2-}).

Condiția $K_{MZ} > K_{M'Z}$ nu este suficientă. Mai este necesar ca reacția de substituție să se petreacă cu viteză mare. Astfel, de exemplu, deși $K_{FeY^-} \gg K_{AlY^-}$, totuși reacția:

$$Fe^{3+} + AlY^- = Al^{3+} + FeY^-$$

este lentă la temperatura obișnuită și nu s-ar putea folosi în scopul dozării fierului.

Tocmai de aceea la determinarea indirectă a aluminiului, excesul de complexon se poate titra cu o soluție de Fe^{3+}.

Titrarea prin substituție se folosește ori de cîte ori nu există un indicator, potrivit pentru determinarea directă a cationului M, dar există unul corespunzător lui M'.

Prepararea complexonatului M'Z(M' = Mg^{2+}, Zn^{2+}). Se pleacă de la soluții echimolare de Na_2H_2Y și de M'. Se amestecă în volume egale, se aduce la pH ≈ 10 cu soluție tampon $NH_4Cl + NH_3$ și se stabilește dacă există în exces complexon sau M'. În acest scop, într-o porțiune din soluția obținută se adaugă puțin erio T. Soluția trebuie să se coloreze în violet-

murdar. Colorarea în roșu indică un exces de Mg^{2+} respectiv de Zn^{2+}, colorarea în albastru indică un exces de Na_2H_2Y. Prin adăugarea cu atenție a unei soluții diluate de cation, respectiv de complexon, și prin încercări repetate, se poate atinge punctul de echivalență, obținîndu-se astfel o soluție bună de MgY^{2-}, respectiv de ZnY^{2-}.

1. Dozarea calciului în prezență de erio T. Soluția care nu conține mai puțin de 40 mg Ca la 100 ml, se neutralizează în prealabil cu NaOH, apoi se aduce la $pH \approx 10$ cu soluție tampon de $NH_4Cl + NH_3$ (2 ml pentru 100 ml soluție de analizat). Se adaugă apoi 1 ml soluție 10^{-1} *m* de MgY^{2-}. Are loc reacția :

$$Ca^{2+} + MgY^{2-} = CaY^{2-} + Mg^{2+}$$

și se titrează cu complexon III pînă ce culoarea virează de la roșu la albastru.

Cantitatea de calciu din proba analizată va fi :

$$g\ Ca = \frac{n \cdot T \cdot 40{,}08}{336{,}22}.$$

2. Dozarea bariului în prezență de erio T. Soluția care conține mai puțin de 70 mg Ba la 100 ml se neutralizează ; i se adaugă apoi 1 ml soluție 1 *m* de NH_4Cl și 10 ml ZnY^{2-} 10^{-1} *m* (pentru 100 ml soluție). Are loc reacția :

$$Ba^{2+} + ZnY^{2-} + 4NH_3 = BaY^{2-} + [Zn(NH_3)_4]^{2+}.$$

În continuare se adaugă 4 ml amoniac concentrat ($d = 0{,}91$) și se titrează Zn^{2+} rezultat, pînă la virajul culorii de la roșu la albastru.

Cantitatea de bariu din proba analizată va fi :

$$g\ Ba = \frac{n \cdot T \cdot 137{,}36}{336{,}22}.$$

3. Dozarea mercurului în prezență de erio T. Soluției de analizat (concentrația mercurului să fie mai mică decît 50 mg la 100 ml) i se adaugă 5 ml MgY^{2-} 10^{-1} *m* apoi 2 ml soluție tampon cu $pH \approx 10$ (pentru 100 ml). Are loc reacția :

$$Hg^{2+} + MgY^{2-} = HgY^{2-} + Mg^{2+},$$

iar magneziul rezultat se titrează pînă la virajul culorii de la roșu la albastru.

Cantitatea de mercur din proba analizată va fi :

$$g\ Hg = \frac{n \cdot T \cdot 200{,}61}{336{,}22}.$$

Scanned with OKEN Scanner

d. Procedee speciale. Prin procedee speciale de titrare complexometrică a soluţiilor care conţin un singur cation se înţeleg acele metode care nu aparţin nici unuia din procedeele amintite mai sus. Se vor descrie cîteva metode.

1. Dozarea sodiului. Din soluţia de analizat sodiul se precipită ca acetat triplu de uranil, zinc şi sodiu, cu un exces dintr-o soluţie de acetat de uranil şi zinc (soluţia de acetat de uranil şi zinc se prepară astfel : a) 20 g acetat de uranil + 12 g acid acetic 30% + 100 ml apă ; b) 60 g acetat de zinc + 6 g acid acetic 30% + 100 ml apă ; cele două soluţii se amestecă şi după 24 ore se filtrează).

Are loc următoarea reacţie :

$$6UO_2(CH_3COO)_2 + 3Zn(CH_3COO)_2 + 2NaX = 2NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 + ZnX_2$$

Precipitatul obţinut se filtrează şi se spală la început cu alcool 95% saturat cu acetat de uranil, zinc şi sodiu şi la urmă cu alcool absolut, apoi se aduce împreună cu filtrul într-un flacon şi se tratează întîi cu o soluţie 10% de carbonat de amoniu pînă la dizolvare şi apoi cu 3 ml soluţie tampon de $NH_4Cl + NH_3$ ($pH \approx 10$). Are loc următoarea reacţie :

$$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 + 9(NH_4)_2CO_3 = 3(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3] + CH_3COONa + Zn(CH_3COO)_2 + 6CH_3COONH_4.$$

În continuare se titrează zincul cu complexon III în prezenţă de erio T pînă la trecerea culorii de la roşu la albastru.

Cantitatea de sodiu din proba analizată va fi :

$$g\ Na = \frac{n \cdot T \cdot 22{,}997}{336{,}22}.$$

2. Dozarea potasiului. În soluţia de analizat (10 ml) căreia i s-a adăugat în prealabil 3 ml alcool şi 1 ml HNO_3 (1 : 15) se precipită potasiul, sub formă de $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, cu 1 g hexanitro-cobaltiat de sodiu dizolvat în 5 ml apă. (În aceste condiţii — mediu de HNO_3 — compoziţia precipitatului este constantă). Se ţine 15 min pe baia de apă şi se lasă apoi în repaus 3—4 ore. După filtrare se spală în mici porţiuni cu un amestec de 60 ml alcool 95% + 40 ml apă, pînă ce lichidul devine incolor. Precipitatul se dizolvă în HCl conc., se diluează cu apă şi se aduce aproape de neutralizare prin adaos de amoniac. Se adaugă apoi un exces de complexon III, se aduce la $pH \approx 10$ cu 10 ml soluţie tampon de $NH_4Cl + NH_3$ şi se titrează cu $ZnSO_4$ în prezenţă de erio T, pînă la trecerea culorii de la albastru la roşu.

Cantitatea de potasiu din proba analizată va fi :

$$g\ K = \frac{(n \cdot T \cdot 65{,}337 - n_1 T_1 \cdot 336{,}22)336{,}22}{65{,}377 \cdot 39{,}1}$$

Scanned with OKEN Scanner

(n este cantitatea de soluție de $ZnSO_4$, în ml; T — titrul soluției de $ZnSO_4$, exprimat în Zn^{2+}; n_1 — cantitatea de soluție de complexon III, în ml, și T_1 — titrul soluției de complexon III, exprimat în Na_2H_2Y).

3. Dozarea sodiului și potasiului. Soluția care conține unul din acești cationi se trece printr-o coloană de cationit în forma R_2Mg. Are loc următoarea reacție de schimb:

$$RMg + 2M^+ = RM + Mg^{2+}.$$

Magneziul rezultat se titrează direct la $pH \approx 10$ cu complexon III, în prezență de erio T.

Pentru obținerea cationitului în forma RMg se procedează în modul următor. Rășina, indiferent sub ce formă s-ar afla, se ține în prealabil 12—15 ore în apă, pentru îmbibare, apoi se aduce într-un tub de sticlă cu diametrul 0,5—1,0 cm și înălțimea de 20—30 cm. În partea inferioară a tubului se introduce un dop de vată de sticlă pentru a împiedica pătrunderea cationitului în partea îngustă prevăzută cu un robinet. Se toarnă apoi prin partea superioară o soluție 10% de HCl, care se lasă să curgă cu un debit de 2—3 ml/min, timp de 7—8 ore. Se spală apoi cu apă distilată, lăsînd robinetul deschis, pînă la reacție neutră. Întreaga cantitate de rășină trece astfel în forma RH.

Pentru a trece acum rășina în forma RMg se toarnă în tub o soluție 10% de $MgCl_2$ care se lasă să curgă cu un debit de 2—3 ml/min, pînă la reacție neutră. Se mai lasă să curgă încă 20—30 ml soluție de $MgCl_2$, apoi se spală cu apă distilată pînă la îndepărtarea completă a Mg^{2+} și cu încă 40—50 ml apă. În acest mod rășina trece în forma RMg, conform reacției $RH + Mg^{2+} = RMg + H^+$. Este absolut necesar ca rășina să treacă integral în forma RMg, deoarece, astfel, în urma reacției cu ionul alcalin, ar rezulta și ioni H^+ care nu se pot titra cu complexon III. Lipsa acidului rezultat în urma reacției de schimb cu sarea de magneziu constituie un indiciu al trecerii integrale a rășinii în forma RMg.

De asemenea este necesar ca soluția ionului alcalin să nu conțină nici un alt cation, deoarece astfel, evident, se va schimba o cantitate de magneziu mai mare și rezultatul analizei va fi eronat.

Soluția de analizat (20—25 ml, care conține cel puțin 2 mg cation alcalin) se toarnă prin partea superioară și se lasă să curgă cu un debit de 2—3 ml/min. Se adaugă în continuare apă distilată pînă ce volumul lichidului scurs este de 1—2 ori mai mare (pînă la îndepărtarea ionilor Mg^{2+}). În soluția obținută se titrează magneziul.

Pentru calculul cantității de cation din proba analizată, se ține seama că pentru doi ioni de M^+, în soluție apare un ion Mg^{2+} etc.

Desigur că după acest procedeu se poate determina și suma $Na^+ + K^+$.

În urma trecerii soluției cu sarea alcalină, o parte a cationitului a trecut în forma RM^I ($M^I = Li^+, Na^+, K^+$). Din această cauză, pentru determinările ulterioare este necesar să se treacă tot cationitul din coloană

în forma RMg. În acest scop este suficientă o singură trecere prin coloană cu un debit de 2—3 ml/min a unui volum de 20—25 ml soluție 10% de $MgCl_2$. Se spală apoi cu apă pînă la îndepărtarea ionilor Mg^{2+} și încă cu 40—50 ml apă (cu robinetul complet deschis). După spălarea cu apă pînă la o nouă determinare, rășina trebuie să fie complet acoperită cu apă (0,5—1 cm), iar tubul se închide cu un dop.

Observație. Este necesar ca anionul sării alcaline să nu formeze o combinație greu solubilă cu Mg^{2+} (carbonat, fosfat etc.). În caz contrar sarea greu solubilă de magneziu rămîne în coloana de cationit și evident determinarea va fi în întregime eronată.

c. Titrarea amestecurilor de cationi

Prin titrarea amestecurilor de cationi se înțelege determinarea fiecăruia din cationii care se găsesc într-o anumită soluție. Pentru atingerea acestui scop, există în general următoarele două variante :

— se determină suma tuturor cationilor și apoi individual $n-1$ cationi, astfel încît ultimul se va determina prin diferență, sau

— se determină individual toți cationii din amestec.

Problema aceasta a determinării amestecurilor de cationi prezintă o importanță deosebită și de aceea merită să i se acorde toată atenția.

Iată care sînt procedeele folosite pentru titrarea amestecurilor de cationi.

a. Complexarea selectivă. Soluției, care conține — alături de cationul M care urmează a fi determinat cu complexonul Z — și alți cationi N, P etc., i se adaugă un complexant A care formează complecși numai cu ionii ceilalți. Condiția titrării este următoarea $K_{NA_n} \gg K_{NZ}$, $K_{PA_m} \gg K_{PZ}$ etc., adică alături de reacția $M + Z = MZ$, să nu aibă loc și reacțiile dintre complexul NA_n, respectiv PA_m cu Z.

Astfel, metalele alcalino-pămîntoase se pot titra la $pH \approx 10$ cu complexon III în prezența multor cationi, ca, de exemplu, Ag^+, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} și Cd^{2+}, prin complexarea acestora cu KCN.

2,3-dimercapto-1-propanolul (BAL) formează complecși incolori, solubili în amoniac, care nu sînt descompuși de complexonul III cu Sn^{4+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Hg^{2+}, Cd^{2+} și Zn^{2+}.

Hg^{2+} se poate complexa cu J^- sub formă de $[HgJ_4]^{2-}$ în prezența multor cationi care nu dau ioduri greu solubile sau ioduri complexe (Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}).

b. Decomplexarea selectivă se bazează pe stabilitatea diferită a complecșilor care se obțin în prealabil cu un anumit complexant. Astfel, dacă în soluția care conține Zn^{2+} sau Cd^{2+} împreună cu unul din cationii Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+} sau Ag^+ se complexează cu KCN și apoi

se adaugă aldehidă formică, are loc descompunerea cianurii complexe de Zn^{2+}, respectiv de Cd^{2+}. Reacția se petrece între anionul CN^- rezultat din disocierea complexului format și aldehida formică:

$$CN^- + CH_2O + H_2O = CN - CH_2 - OH + OH^-$$

respectiv:

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + 4CH_2O + 4H_2O = Zn^{2+} + 4CN - CH_2 - OH + 4OH^-$$

În continuare Zn^{2+}, respectiv Cd^{2+}, rezultat din reacția de decomplexare, se va putea titra în prezența Cu^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+} și Ag^+, ale căror cianuri sînt stabilite în prezență de aldehidă formică.

Rezultate mai bune la decomplexare se obțin cu cloral sub formă de hidrat de cloral, care reacționează în modul următor:

$$Cl_3CHO + CN^- + H_2O = Cl_3C - C\begin{matrix}H\\CN\\OH\end{matrix} + OH,$$

respectiv:

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + 4Cl_3CCHO + 4\,H_2O = Zn^{2+} + 4Cl_3C - C\begin{matrix}H\\CN\\OH\end{matrix} + 4OH^-$$

c. Descompunerea selectivă a complexonaților. Printr-o titrare directă sau indirectă se titrează suma tuturor cationilor din soluție. Se adaugă în continuare un decomplexant al complexonaților care s-au format, iar complexonul rezultat din reacție se titrează cu un anumit cation.

Astfel, de exemplu, într-un amestec de metal alcalino-pămîntos cu unul din cationii Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} și Ag^+, se titrează suma celor doi cationi, apoi prin adaos de KCN, are loc reacția:

$$MY^{2-} + 4CN^- = [M(CN)_4]^{2-} + Y^{4-},$$

iar complexonul rezultat se titrează cu Mg^{2+}.

d. Precipitarea selectivă. Cu un reactiv potrivit se precipită ionii care jenează. Astfel, într-un amestec de $Mg^{2+} + Ca^{2+}$, se va precipita Ca^{2+} cu $(NH_4)_2CO_3$, cu Na_2WO_4 sau cu $(NH_4)_2MoO_4$ (de fapt $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$), iar în filtrat se titrează Mg^{2+}.

Într-un amestec de Cd^{2+} cu Zn^{2+} sau cu Cu^{2+}, se precipită $CdCO_3$ cu un exces de $(NH_4)_2CO_3$, în timp ce Zn^{2+} și Cu^{2+} rămîn în soluție sub formă de amoniacați, de unde vor putea fi determinați prin titrare complexometrică.

După dizolvare în HCl, se poate determina cadmiul.

Scanned with OKEN Scanner

e. Extracţia selectivă. În prealabil se creează condiţiile necesare unei extracţii cu un dizolvant organic. Astfel, într-un amestec de Fe^{3+} şi Al^{3+}, în soluţie clorhidrică, se extrage numai Fe^{3+} cu metil-izobutil-cetonă. În faza apoasă se determină apoi Al^{3+}.

f. Variaţia de pH. După cum s-a arătat, stabilitatea complexonaţilor depinde mult de concentraţia ionilor H^+, astfel, există posibilitatea ca prin titrare la diferite valori ale pH-ului să se determine pe rînd cationii dintr-un amestec.

Fie un amestec de doi cationi M şi M'. Problema care se pune este următoarea : care este, pe de o parte, pH-ul la care cationul M se poate titra cu o precizie suficientă, iar pe de altă parte, care este precizia titrării, adică în ce proporţie s-a format complexonatul M'Z la primul punct de echivalenţă (adaosul cantităţii echivalente de complexon Z pentru cationul M).

Precizia titrării, adică concordanţa, respectiv dispersia rezultatelor este în legătură cu virajul indicatorului, aşa după cum s-a mai arătat, în sensul că, cu cît variaţia de pM în jurul punctului de echivalenţă este mai mare, cu atît virajul indicatorului va fi mai net şi sesizarea sfîrşitului titrării va fi mai uşoară.

Dacă se admite că intervalul de viraj al indicatorilor folosiţi în complexometrie este de aproximativ două unităţi de pM, atunci după datele din tabela 95 rezultă că pentru o concentraţie a cationului de 10^{-2} m şi pentru o eroare de $\pm 1\%$, constanta $K_{(MZ)_H}$ va trebui să fie $K_{(MZ)_H} \geqslant 10^8$, iar pentru $e = \pm 0{,}1\%$, va trebui ca $K_{(MZ)_H} \geqslant 10^{10} (\Delta p\mathrm{M} \geqslant 1{,}72)$.

În tabela 96 se dau valorile minime ale constantelor de formare $K_{(MZ)_H}$ pentru concentraţiile 10^{-1}, 10^{-2} şi 10^{-3} m şi pentru $e = \pm 1\%$ şi $e = \pm 0{,}1\%$, astfel încît în jurul punctului de echivalenţă să fie $\Delta p\mathrm{M} = 1{,}72$.

Deoarece :

$$K_{(MZ)_H} = \frac{K_{MZ}}{\alpha_H},$$

rezultă că :

$$\alpha_H = \frac{K_{MZ}}{K_{(MZ)_H}}.$$

Pentru a afla acum valoarea $[H^+]$, respectiv, pH-ul la care :

$$\alpha_H = \frac{K_{MZ}}{K_{(MZ)_H}},$$

ar trebui rezolvată ecuaţia de gradul i :

$$\alpha_H = 1 + \sum_{i=1}^{n} [H^+]^i \prod_{i=1}^{n} K_{H_iZ}.$$

Practic, se obțin aceleași valori prin interpolarea liniară a datelor din tabela 89 sau grafic, pe curba $\lg \alpha_H - pH$ (v. fig. 53).

Dacă se cunoaște, chiar aproximativ, concentrația cationului M, se evaluează $K_{(MZ)_H}$ în funcție de această concentrație (tabela 96) și se calculează α_H (K_{MZ} se găsește în tabela 88).

Pentru a calcula precizia titrării cationului M, va trebui să se cunoască proporția în care s-a format complexonatul M'Z. La primul punct de echivalență se poate scrie :

Tabela 96

c	$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$
$10^{-1}m$	10^7	10^9
$10^{-2}m$	10^8	10^{10}
$10^{-3}m$	10^9	10^{11}

$$K_{(MZ)_H} = \frac{[MZ]}{[M][Z]'}, \text{ și } K_{(M'Z)_H} = \frac{[M'Z]}{[M'][Z]'},$$

$$[Z]' = \sum_{i=0}^{i} [H_iZ] \text{ și } K_{(MZ)_H} > K_{(M'Z)_H}.$$

Cum complexonul se află în echilibru cu ambii complexonați MZ și M'Z, rezultă că se poate scrie :

$$[Z]' = \frac{[MZ]}{[M]K_{(MZ)_H}} = \frac{[M'Z]}{[M']K_{(M'Z)_H}},$$

adică :

$$\frac{K_{(MZ)_H}}{K_{(M'Z)_H}} = \frac{[M'][MZ]}{[M][M'Z]}.$$

La primul punct de echivalență, complexonatul MZ s-a format în proporție de $(100 - e)\%$, iar complexonatul M'Z s-a format numai în proporție de $e\%$, adică indiferent de concentrațiile celor doi cationi, numărul de moli de M'Z va fi egal cu numărul de moli de M, respectiv $[M'Z] = [M]$.

Dacă $c = [M]$ inițial, $c' = [M']$ inițial, V_1 este volumul inițial și V_2 este volumul final, atunci la primul punct de echivalență :

$$[MZ] = \left(1 - \frac{e}{10^2}\right)\frac{c \cdot V_1}{V_2}$$

$$[M] = [M'Z] = \frac{e \cdot c \cdot V_1}{10^2 V_2}, \text{ iar } [M'] = \left(c' - \frac{e \cdot c}{10^2}\right)\frac{V_1}{V_2}.$$

După înlocuire în expresia de mai sus, se obține :

$$\frac{K_{(MZ)_H}}{K_{(M'Z)_H}} = \frac{\left[\left(c' - \frac{e \cdot c}{10^2}\right)\frac{V_1}{V_2}\right]\left[\left(1 - \frac{e}{10^2}\right)\frac{c \cdot V_1}{V_2}\right]}{\frac{e^2 \cdot c^2 \cdot V_1^2}{10^4 \cdot V_2^2}} = \frac{(10^2 - e)(10^2 c' - e \cdot c)}{e^2 \cdot c}.$$

În tabela 97 se dau valorile raportului $\frac{K_{(MZ)_H}}{K_{(M'Z)_H}}$ pentru $a = 99\%$, respeciv pentru $a = 99{,}9\%$ $[a = (100 - e)\%]$ precum şi ale raportului $\frac{c}{c'}$.

Tabela 97

Valorile raportului $\frac{K_{(MZ)_H}}{K_{(M'Z)_H}}$

$\frac{c}{c'}$	$a = 99\%$	$a = 99{,}9\%$	$\frac{c}{c'}$	$a = 99\%$	$a = 99{,}9\%$
10^2	orice valoare	$8{,}99 \cdot 10^3$	10^{-1}	$9{,}89 \cdot 10^4$	$9{,}99 \cdot 10^6$
10	$8{,}91 \cdot 10^2$	$9{,}89 \cdot 10^4$	10^{-2}	$9{,}90 \cdot 10^5$	$9{,}99 \cdot 10^7$
1	$9{,}80 \cdot 10^3$	$9{,}97 \cdot 10^5$			

Rezultă aşadar că la primul punct de echivalenţă, în cazul titrării unui amestec de cationi, cu cît raportul $\frac{[M]}{[M']}$ este mai mare, cu atît raportul $\frac{K_{(MZ)_H}}{K_{(M'Z)_H}}$ poate fi mai mic pentru a se obţine rezultate suficent de exacte.

În continuare, cationul M' se va putea titra cu o precizie suficientă, dacă pH-ul soluţiei atinge o astfel de valoare, pentru care, în funcţie de concentraţia sa, constanta de formare $K_{(M'Z)_H}$ este suficient de mare, pentru ca $\Delta p\mathrm{M} \geqslant 1{,}7$. În acest scop, cu ajutorul formulei $\alpha_H = \frac{K_{MZ}}{K_{(M'Z)_H}}$, se calculează valoarea coeficientului de repartiţie α_H, prin interpolare grafică pe curba $\lg \alpha_H - p$H (v.fig. 53).

La titrarea unui amestec de mai mulţi cationi, pentru treptele intermediare pînă la penultima, condiţiile unei titrări suficent de precise şi cu o exactitate de -1%, respectiv de $-0{,}1\%$, vor fi calculate ca şi în cazul primului punct de echivalenţă de la titrarea unui amestec de doi cationi.

Este important să se observe că, la titrarea ultimului cation, pH-ul soluţiei va trebui să aibă o asemenea valoare, încît complexonaţii cationilor formaţi anterior să nu se descompună, formînd hidroxo-complecşi sau chiar hidroxizi.

Fie acum cîteva amestecuri din care urmează să se titreze cationii pe rînd — la diferite valori de pH — cu complexon III.

1. Amestecul $Fe^{3+} + Al^{3+}$;

$$[Fe^{3+}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ şi } [Al^{3+}] = 5 \cdot 10^{-2}.$$

Deoarece :

$$\frac{K_{FeY}}{K_{AlY}} = \frac{1{,}26 \cdot 10^{25}}{1{,}35 \cdot 10^{16}} = 9{,}33 \cdot 10^{8},$$

Fe^{3+} se poate titra primul pînă la atingerea unui raport :

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Al^{3+}]} = \frac{1}{100},$$

cu o exactitate de cel puțin $-0{,}1\%$. Pentru a stabili pH-ul la care se poate titra Fe^{3+}, la o concentrație inițială de $2 \cdot 10^{-2}$ m și pentru $e = \pm 0{,}1\%$, $K_{(FeY)_H} = 5 \cdot 10^9$ (valoarea $5 \cdot 10^9$ s-a obținut prin interpolare liniară între $c = 10^{-1}$ m și $c = 10^{-2}$ m (tabela 96) ; $K_{(FeY)_H} = \frac{10^{10}}{2} = 5 \cdot 10^9$). Mai departe :

$$\alpha_H = \frac{K_{FeY}}{K_{(FeY)_H}} = \frac{1{,}26 \cdot 10^{25}}{5 \cdot 10^9} = 2{,}52 \cdot 10^{15},\ \lg \alpha_H = 15{,}40 \text{ și } p\text{H} = 1{,}50.$$

Pentru titrarea Al^{3+} în concentrație $5 \cdot 10^{-2}$ m și pentru :

$$e = \pm 0{,}1\%,\ K_{(AlY)_H} = 2 \cdot 10^9,$$

astfel încît :

$$\alpha_H = \frac{1{,}35 \cdot 10^{16}}{2 \cdot 10^9} = 6{,}75 \cdot 10^6,\ \lg \alpha_H = 6{,}83 \text{ și } p\text{H} = 4{,}80.$$

Pentru o precizie de $\pm 1\%$,

$$K_{(AlY)_H} = 2 \cdot 10^7,\ \alpha_H = \frac{1{,}35 \cdot 10^{16}}{2 \cdot 10^7} = 6{,}75 \cdot 10^8,\ \lg \alpha_H = 8{,}83$$

și pH $= 3{,}80$.

Rezultă deci că Fe^{3+} se va putea titra cu o precizie de cel puțin $\pm 0{,}1\%$ între pH $= 1{,}50 - 3{,}80$ care corespunde unei variații de pM de cel puțin 1,72 la pH $= 1{,}50$. Pentru pH $> 1{,}50$ ΔpM $> 1{,}72$.

Al^{3+} se va putea titra cu o precizie cuprinsă între $\pm 1\%$ și $\pm 0{,}1\%$ între pH $= 3{,}80 - 4{,}80$.

2. Amestecul $Fe^{3+} + Zn^{2+} + Ca^{2+}$;

$$[Fe^{3+}] = 2 \cdot 10^{-2},\ [Zn^{2+}] = 10^{-2},\ [Ca^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2}.$$

Deoarece :

$$\frac{K_{FeY}}{K_{ZnY}} = \frac{1{,}26 \cdot 10^{25}}{3{,}16 \cdot 10^{16}} = 3{,}99 \cdot 10^8,$$

Fe^{3+} se va putea complexa primul pînă la atingerea unui raport :

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Zn^{2+}]} = \frac{1}{100}$$

cu o exactitate de cel puţin $-0,1\%$.

Deoarece concentraţia în Fe^{3+} este aceeaşi ca şi în exemplul anterior pentru o precizie de cel puţin $\pm 0,1\%$, titrarea trebuie efectuată la $p\mathrm{H} \geqslant 1,50$'

Pentru titrarea Zn^{2+} în concentraţie 10^{-2} m şi pentru $e = \pm 0,1\%$,

$$K_{(ZnY)_H} = 10^{10},$$

astfel încît :

$$\alpha_H = \frac{3,16 \cdot 10^{16}}{10^{10}} = 3,16 \cdot 10^6, \lg \alpha_H = 6,50 \text{ şi } p\mathrm{H} = 4,95.$$

Pentru o precizie de $\pm 1\%$,

$$K_{(ZnY)_H} = 10^9, \ \alpha_H = \frac{3,16 \cdot 10^{16}}{10^8} = 3,16 \cdot 10^8, \ \lg \alpha_H = 8,50 \text{ şi } p\mathrm{H} = 3,95.$$

Rezultă deci că Fe^{3+} se va putea titra cu o precizie de cel puţin $\pm 0,1\%$ între $p\mathrm{H} = 1,50-4,00$.

Deoarece raportul :

$$\frac{K_{ZnY}}{K_{CaY}} = \frac{3,16 \cdot 10^{16}}{5,01 \cdot 10^{10}} = 6,31 \cdot 10^5,$$

şi cum :

$$\frac{[Zn^{2+}]}{[Ca^{2+}]} = \frac{10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-1},$$

rezultă că Zn^{2+} se va putea complexa în prezenţa Ca^{2+} cu o exactitate cuprinsă între -1% şi $-0,1\%$, între $p\mathrm{H} = 4,00-5,00$.

Pentru titrarea Ca^{2+} în concentraţie $5 \cdot 10^{-2}$ m şi pentru :

$$e = \pm 0,1\%, \ K_{(CaY)_H} = 2 \cdot 10^9,$$

astfel încît :

$$\alpha_H = \frac{5,01 \cdot 10^{10}}{2 \cdot 10^9} = 2,51 \cdot 10, \ \lg \alpha_H = 1,40 \text{ şi } p\mathrm{H} = 8,85.$$

Pentru o precizie de $\pm 1\%$, $K_{(CaY)_H} = 2 \cdot 10^7$,

$$\alpha_H = \frac{5,01 \cdot 10^{10}}{2 \cdot 10^7} = 2,51 \cdot 10^3, \lg \alpha_H = 3,40 \text{ şi } p\mathrm{H} = 6,85.$$

Scanned with OKEN Scanner

La pH = 8,85, complexonatul de Fe^{3+} se poate descompune și de aceea titrarea calciului trebuie efectuată cel mult la pH = 8, ceea ce corespunde unei exactități cuprinsă între —1% și —0,1%, evident cu condiția ca să se folosească un indicator potrivit.

În tabela 98 se dau valorile pH-ului la titrarea unor cationi cu complexon III pentru $a = 99\%$ ($e = -1\%$) și $a = 99{,}9\%$ ($e = -0{,}1\%$) la diferite concentrații, precum și pentru $\Delta p\mathrm{M} = 1{,}72$. Cifrele din paranteză reprezintă pH-ul pentru o titrare la care $\Delta p\mathrm{M} = 0{,}84$. Este de asemenea de precizat că titrarea cationului s-a considerat ca fiind efectuată cu o soluție de complexon III de aceeași concentrație, iar $V_2 = 2V_1$.

g. Viteza diferită de formare a complexonaților. Acest procedeu se poate folosi numai dacă în condițiile de lucru vitezele de formare ale complexonaților cationilor prezenți în soluție diferă mult între ele. Cel mai bun exemplu în acest sens este acela al complexona-

Tabela 98

Valorile pH-ului la titrarea unor cationi cu complexon III la diferite concentrații pentru 99% ($e = -1\%$) și 99,9% ($e = -0{,}1\%$) precum și pentru $\Delta p\mathrm{M} = 1{,}72$

Cationul	Complexonatul	pH pentru 99% ($e = -1\%$)			pH pentru 99,9% ($e = -0{,}1\%$)		
		$c = 10^{-1}$ m	$c = 10^{-2}$ m	$c = 10^{-3}$ m	$c = 10^{-1}$ m	$c = 10^{-2}$ m	$c = 10^{-3}$ m
Mg^{2+}	MgY^{2-}	8,55	9,65	(9,65)	(9,65)	—	—
Ca^{2+}	CaY^{2-}	6,70	7,60	8,50	8,50	9,65	—
Sr^{2+}	SrY^{2-}	8,65	9,70	(9,70)	(9,70)	—	—
Ba^{2+}	BaY^{2-}	9,50	(9,50)	—	—	—	—
Mn^{2+}	MnY^{2-}	4,80	5,35	5,95	5,95	6,60	7,60
Fe^{2+}	FeY^{2-}	4,50	5,05	5,60	5,60	6,20	7,00
Co^{2+}	CoY^{2-}	3,60	4,05	4,55	4,55	5,05	5,60
Ni^{2+}	NiY^{2-}	2,65	3,00	3,40	3,40	3,85	4,40
Cu^{2+}	CuY^{2-}	2,55	2,90	3,35	3,35	3,80	4,35
Zn^{2+}	ZnY^{2-}	3,50	3,95	4,45	4,45	4,95	5,50
Cd^{2+}	CdY^{2-}	3,50	3,95	4,45	4,45	4,95	5,50
Hg^{2+}	HgY^{2-}	1,65	1,95	2,25	2,25	2,55	2,90
Pb^{2+}	PbY^{2-}	2,85	3,25	3,75	3,75	4,20	4,70
Al^{3+}	AlY^{-}	3,70	4,15	4,65	4,65	5,20	5,75
Fe^{3+}	FeY^{-}	0,75	1,00	1,30	1,30	1,55	1,85
Cr^{3+}	CrY^{-}	1,30	1,60	1,90	1,90	2,20	2,50
La^{3+}	LaY^{-}	3,95	4,45	4,95	4,95	5,50	6,10
Sc^{3-}	ScY^{-}	1,30	1,60	1,90	1,90	2,20	2,50
Ga^{3-}	GaY^{-}	2,10	2,40	2,75	2,75	3,15	3,60
In^{3+}	InY^{-}	0,80	1,05	1,35	1,35	1,65	1,90
Th^{4+}	ThY	1,25	1,55	1,85	1,85	2,15	2,45
VO^{2+}	VOY^{2-}	2,60	2,95	3,35	3,35	3,80	4,30

tului de crom, care la temperatura obișnuită practic nu se formează în interval de 2—5 min cît este durata unei titrări, motiv pentru care în prezența cromului se pot determina foarte mulți cationi.

În general, cationii tri- şi tetravalenţi reacţionează cu viteză mică cu complexonii. Prin ridicarea temperaturii, evident viteza de formare creşte şi există deci posibilitatea determinării complexometrice şi a acestor cationi.

h. Procedee combinate. Mai ales în cazul prezenţei mai multor cationi în soluţie, un singur procdeu ar fi insuficent şi de aceea se folosesc mai multe din procedeele descrise. De exemplu, la titrarea amestecului $Cu^{2+} + Cd^{2+} + Zn^{2+}$, cadmiul se precipită cu $(NH_4)_2CO_3$ sub formă de $CdCO_3$, iar zincul se decomplexează din $[Zn(CN)_4]^{2-}$ cu aldehidă formică (hidrat de cloral).

În cele ce urmează se vor descrie unele metode de determinare a cîtorva amestecuri de cationi.

1. Dozarea zincului (cadmiului) şi cuprului (cobaltului, nichelului) în prezenţă de murexid. Pe o probă din soluţia de analizat se dozează suma) celor doi cationi printr-o titrare directă în prezenţă de murexid. În prealabial soluţia se aduce cu NaOH la pH ≈ 5, se adaugă apoi 10 ml soluţie de NH_4Cl 1 *m* şi amoniac pînă la dizolvarea precipitatului (pH va fi 8—9). Se titrează apoi cu o soluţie de complexon III în prezenţă de murexid, pînă la trecerea culorii de la galben la violet.

Pe altă probă se dozează numai zincul. În acest scop soluţia se prelucrează întocmai ca şi pentru dozarea sumei $Cu^{2+} + Zn^{2+}$, dar după formarea complecşilor cu amoniac se trec ambii cationi în cianocomplecşi prin adaos de KCN (soluţie 1 *m*) pînă la decolorarea soluţiei şi încă un exces de 1 ml. Au loc reacţiile :

$$[Zn(NH_3)_6]^{2+} + 4CN^- = [Zn(CN)_4]^{2-} + 6NH_3 \text{ şi}$$

$$2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 9CN^- + H_2O = 2[Cu(CN)_4]^{3-} + CNO^- + 2NH_4^+ + 6NH_3.$$

Se descompune apoi cianocomplexul de Zn^{2+} (v. pag. 497) cu o soluţie 2% de CH_2O, în picături, aşteptînd de fiecare dată şi agitînd pînă la apariţia unei opalescenţe de $Zn(OH)_2$. Se adaugă apoi amoniac pînă la limpezirea soluţiei, care, final, trebuie să aibă pH =8—9. Dacă pH > 9, se va adăuga o soluţie de HCl 2 *n*.

Se titrează apoi cu o soluţie de complexon III în prezenţă de murexid la temperatura camerii pînă la trecerea culorii de la galben la violet.

La adaosul de KCN, cianocomplexul de zinc se descompune după reacţia (lentă) astfel :

$$[Zn(CN)_4]_2^- + 4CH_2O + 4H_2O = Zn(OH)_2 + 2OH^- + 4CN{-}CH_2{-}OH$$

Un exces prea mare de KCN, poate duce la descompunerea şi a cianocomplexului cupros după reacţia (lentă) astfel :

$$[Cu(CN)_4]^{3-} + 4CH_2O + 4H_2O = CuOH + 3OH^- + 4CN{-}CH_2{-}OH.$$

Ionii Cu^+ se oxidează apoi repede la Cu^{2+}, care pot bloca indicatorul erio T în cazul folosirii acestuia. Din aceste motive, soluția de KCN se adaugă în picături și se așteaptă. Dar chiar și în aceste condiții este greu să se evite descompunerea unor urme de cianocomplex cupros, însă oricum ionii de Cu^{2+} nu pot stînjeni titrarea zincului în prezență de murexid, ceea ce nu este cazul dacă se folosește ca indicator erio T.

2. Dozarea zincului, cadmiului și cuprului Pe o probă din soluția de analizat se dozează suma celor trei cationi printr-o titrare indirectă. În acest scop, se adaugă în soluția neutralizată în prealabil, un exces de complexon III, se aduce la $pH \approx 10$ cu 2 ml soluție tampon ($NH_4Cl + NH_3$) pentru 100 ml și se retitrează cu $MgSO_4$ în prezență de erio T pînă la viraj de la albastru la roșu.

Pe o altă probă, în soluția neutralizată în prealabil, se precipită Cd sub formă de $CdCO_3$ cu $(NH_4)_2CO_3$ în exces (soluție saturată), în timp ce zincul și cuprul trec în $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, respectiv $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ și rămîn în soluție. Se filtrează și se spală la început cu soluție de $(NH)_2CO_3$ $2{,}5 \cdot 10^{-2} m$ și la urmă cu apă rece. Precipitatul se dizolvă pe pîlnie cu HCl și se spală bine cu apă caldă. În soluție se determină cadmiul după metoda descrisă anterior.

Soluția amoniacaților de cupru și de zinc se fierbe pentru îndepărtarea $(NH_4)CO_3$ apoi se neutralizează cu HCl după care cu o soluție 1 *m* de KCN care se adaugă în picături cationii se transformă în cianurile complexe corespunzătoare. Se decomplexează acum zincul cu o soluție de aldehidă formică 1 *m* sau cu o soluție 1 *m* de hidrat de cloral, care se adaugă numai în picături și se așteaptă de fiecare dată. Soluția devine alcalină din cauza reacției :

$$K_2[Zn(CN)_4] + 4CH_2O + 4H_2O = Zn(OH)_2 + \\ + 4\,CH - CH_2 - OH + 2KOH$$

și din acest motiv zincul precipită sub formă de $Zn(OH)_2$ (opalescență). În acest moment se întrerupe adăugarea de decomplexant, deoarece un mare exces poate descompune și cianura complexă de cupru. Se așteaptă aproximativ un minut pentru descompunerea integrală a complexului de zinc, apoi, prin adaos de soluție tampon cu $pH \approx 10$, se dizolvă precipitatul de $Zn(OH)_2$ și se titrează în prezență de erio T cu complexon III, pînă la viraj de la roșu la albastru.

Cuprul se determină prin diferență.

Concentrația fiecăruia din acești cationi va fi aproximativ $5 \cdot 10^{-2} m$.

Titrarea zincului se poate face și în prezență de murexid. În acest caz, așa după cum s-a arătat la p. 504 ionii de Cu^{2+} care pot rezulta din descompunerea cianocomplexului de cupru cu aldehidă formică nu blochează indicatorul (erio T). Din aceste motive, titrarea zincului va fi, evident, mai sigură.

3. Dozarea fierului și aluminiului. Pe o porțiune din soluția de analizat se determină fierul cu complexon III în prezență de acid sulfo-salicilic la $pH \approx 2$ pînă la viraj de la roșu la galben (culoarea FeY^-). În continuare,

Scanned with OKEN Scanner

se adaugă un exces de complexon III, se aduce la pH $\approx$ 5,5 cu tampon acid acetic + acetat (v. determinarea aluminiului). După o scurtă fierbere se retitrează excesul de complexon cu soluţie de $FeCl_3$ în prezenţă de acid sulfosalicilic, pînă la viraj de la galben la roşu (pH-ul nu va scădea sub 4).

4. Dozarea fierului şi cromului. Pe o porţiune din soluţia de analizat se determină fierul după metoda descrisă anterior. La temperatura obişnuită la care se lucrează, viteza de formare a complexonatului de crom este practic nulă. Se adaugă apoi un exces de complexon III, se aduce la pH $\approx$ 4,5 cu soluţie tampon acid acetic + acetat (volume egale din soluţiile 10^{-1} *n*). Se fierbe cinci minute, se răceşte şi se titrează excesul de complexon III cu o soluţie de $FeCl_3$ în prezenţă de acid sulfo-salicilic, pînă la trecerea culorii la roşu. Concentraţia în crom trebuie să fie de cel mult 4 mg la 100 ml, altfel culoarea violetă a complexonatului cromic este prea intensă şi virajul indicatorului nu este net. În timpul titrării cu $FeCl_3$ soluţia nu trebuie să atingă un pH < 2.

5. Dozarea cuprului şi mercurului. Pe o porţiune din soluţia de analizat se titrează indirect suma $Cu^{2+} + Hg^{2+}$ cu exces de complexon III care se retitrează cu $CuSO_4$, în prezenţă de murexid, la pH $\approx$ 10. Culoarea trece de la violet la galben. Se adaugă în continuare o soluţie 1 *m* de KJ ; are loc următoarea reacţie :

$$HgY^{2-} + 4J^- = [HgJ_4]^{2-} + Y^{4-}.$$

Culoarea revine la violet şi complexonul rezultat se titrează în continuare cu $CuSO_4$, (la pH $\approx$ 8), pînă la trecerea culorii de la violet la galben-verzui.

6. Dozarea calciului şi magneziului. Pe o porţiune din soluţia de analizat care conţine cel mult 50 mg Ca şi cel puţin 20 mg Mg la 100 ml, după prealabila neutralizare cu NaOH şi aducerea la pH $\approx$ 10 cu o soluţie tampon de $NH_4Cl + NH_3$, se determină direct ambii cationi prin titrare cu complexon III, în prezenţă de erio T. Culoarea trece de la roşu la albastru. Pe o altă porţiune se precipită calciul, iar în filtrat se dozează magneziul în prezenţă de erio T. Prin diferenţă se determină calciul. Separarea calciului prin precipitare se poate realiza sub mai multe forme: $CaCO_3$ cu $(NH_4)_2CO_3$, $CaSO_3$ cu Na_2SO_3, $CaWO_4$ cu Na_2WO_4 sau cu molibdat de amoniu. Precipitarea se face la 80°C, apoi se răceşte soluţia, se filtrează şi se spală precipitatul cu apă.

Există şi cealaltă modalitate, adică să se precipite magneziul şi să se determine direct calciul. În acest scop soluţia de analizat se neutralizează cu NaOH şi apoi se aduce la pH = 12 — 13 cu o soluţie de NaOH 1 *m*, din care se adaugă 10 ml pentru 100 ml soluţie de analizat. Se titrează cu complexon III în prezenţă de murexid pînă la un viraj stabil timp de 10—20 s, de la roşu la violet.

În soluţia cu pH = 12, magneziul precipită sub formă de hidroxid, care are o solubilitate mult micşorată la acest pH.

În cazul unor cantităţi mari de magneziu, există posibilitatea coprecipitării unei părţi din Ca^{2+} în precipitatul de $Mg(OH)_2$. În scopul împiedi-

cării acestei coprecipitări se adaugă 0,1 g acid tartric și 0,025 g clorhidrat de hidroxilamină pentru 100 ml soluție.

Adaosul de zaharoză (2 ml soluție 20%) împiedică de asemenea coprecipitarea calciului.

Dacă soluția conține prea puțin magneziu, pentru a se obține un viraj net al indicatorului la titrarea sumei ambilor cationi (complexul CaI este puțin stabil), în soluție se adaugă o cantitate cunoscută de magneziu, de care, evident, se ține socoteală la efectuarea calculelor. Deasemenea se poate adaugă 2 ml complexonat de magneziu (v. p. 492) și se titrează în acest Ca^{2+} prin substituție (p. 493).

Calciul și magneziul se pot determina și în aceeași soluție. În acest scop se determină întîi calciul la pH$\approx$13 cu complexon III în prezență de murexid, apoi pentru distrugerea murexidului se acidulează slab și se așteaptă pînă la decolorarea soluției (3—4 minute). La ușoară încălzire, se grăbește decolorarea soluției. Se neutralizează apoi cu NaOH și final se aduce la pH$\approx$10 cu tampon $NH_4Cl + NH_4OH$ și se titrează acum magneziul în prezență de erio T.

Problema determinării calciului și magneziului prezintă o importanță deosebită în analiza apei, minereurilor, materialelor ceramice etc.

Pentru determinarea durității totale a apei (suma $Ca^{2+} + Mg^{2+}$) este necesar să se înlăture ceilalți cationi, precum și ionul CO_3^{2-}. Iată care este mersul determinării. Se determină întîi duritatea temporară pe 100 ml, după metoda cunoscută, prin titrare cu HCl, în prezență de metiloranj. În continuare se adaugă încă 1,5 ml HCl $4 \cdot 10^{-2}$ n și se fierbe pentru îndepărtarea CO_2. Se răcește și se neutralizează cu NaOH, apoi se adaugă 1 ml dintr-o soluție 1 n de KCN pentru complexarea Cu^{2+} și a altor cationi. Se aduce acum la pH$\approx$10 cu soluție tampon NH_4Cl+NH_3, se adaugă 2 ml complexonat de magneziu 10^{-1} m și se titrează cu complexon, în prezență de erio T pînă la un viraj stabil de la roșu la albastru.

Duritatea totală a apei va fi $= \frac{n \cdot T \cdot 56\,080}{336{,}22}$ grade germane.

Cu o soluție de complexon III 10^{-2} m se pot analiza ape ce conțin pînă la 70 grade, iar cu soluții mai concentrate, pînă la 110 grade.

Metoda este precisă și pentru determinarea unor durități totale foarte mici, pînă la 0,1 grade, obținîndu-se rezultate satisfăcătoare.

D. Metode de dozare a anionilor

Este ușor de înțeles că anionii nu se pot titra direct cu complexoni. O modalitate de dozare complexometrică a anionilor o constituie precipitarea anionului și determinarea cantității de cation din precipitat. În acest scop, precipitatul, o dată obținut, se dizolvă și în soluția obținută se titrează cationul. Există și cealaltă posibilitate, adică determinarea cantității de cation rămas după precipitarea anionului cu un exces bine determinat din soluția cationului. Excesul de cationi se poate determina atît în absența precipitatului, în filtrat deci, cît și în prezența precipitatului (fără a filtra), în funcție de solubilitatea acestuia și de stabilitatea

complexonatului care se formează. Pentru ca determinarea să fie suficient de exactă, pe lîngă îndeplinirea celorlalte condiţii ale titrării complexometrice, este necesar ca precipitatul care se obţine să fie suficient de greu solubil şi să aibă o compoziţie bine definită.

1. Dozarea ionului SO_4^{2-}. Soluţia de analizat adusă la $pH \approx 3$ se precipită la 70—80°C cu un exces dintr-o soluţie titrată de $BaCl_2$, al cărei titru a fost stabilit complexometric.

Se lasă pe baia de apă 5—10 min, se aduce la balon cotat şi, după depunerea precipitatului, se determină excesul de Ba^{2+} dintr-o cotă-parte a soluţiei, cu ajutorul metodei descrise anterior prin substituţie cu complexonat de zinc (p. 493).

Dacă V este volumul balonului cotat din care s-au luat v ml soluţie şi dacă m şi T reprezintă volumul în ml, respectiv titrul soluţiei de $BaCl_2$, iar n şi T_c reprezintă volumul în ml, respectiv titrul soluţiei de complexon, cantitatea de SO_4^{2-} din proba analizată va fi:

$$g\ SO_4^{2-} = 0{,}289\ (2{,}448\ T \cdot m \cdot v - V \cdot n \cdot T_c).$$

Calciul jenează determinarea în mod deosebit, deoarece coprecipită cu $BaSO_4$. De aceea trebuie îndepărtat, ceea ce se realizează cu ajutorul unui cationit în forma RNa. Se procedează după metoda descrisă pentru dozarea complexometrică a sodiului cu singura deosebire, aşa cum s-a arătat, că răşina este în forma RNa (v. p. 495).

2. Dozarea ionului PO_4^{3-}. Din soluţia de analizat, ionul fosfat se precipită la fierbere sub formă de $MgNH_4PO_4$, cu o soluţie de $MgSO_4$ şi NH_3 adăugată în picături. Pentru a împiedica precipitarea altor cationi tot sub formă de fosfaţi, aceştia se trec în prealabil în complexonaţi stabili. Se lasă 1—2 ore, apoi se filtrează şi se spală cu o soluţie amoniacală. Se aduce precipitatul într-un flacon de titrare şi se dizolvă în HCl. În continuare se neutralizează cu NaOH, se adaugă un exces de complexon, se aduce la $pH \approx 10$ cu soluţia tampon de $NH_4Cl + NH_3$ (4 ml la 100 ml soluţie) şi se titrează excesul de complexon III cu $MgSO_4$, în prezenţă de erio T, pînă la virajul culorii de la albastru la roşu.

Scanned with OKEN Scanner

VI. Volumetria prin reacţii cu formare de combinaţii puţin disociate

Titrimetria prin reacţii cu formare de combinaţii puţin disociate (mercurimetria) foloseşte reacţia dintre sărurile oxigenate solubile mercurice şi soluţiile halogenurilor sau ale pseudohalogenurilor. Se formează halogenura sau pseudohalogenura mercurică puţin disociată.

Din punct de vedere al disociaţiei, sărurile mercurice se pot împărţi în două clase :

— săruri care se disociază puternic, şi

— săruri slab disociate. Din prima clasă fac parte cele cu un anion oxigenat, de exemplu azotatul, percloratul etc. Din cea de-a doua clasă fac parte halogenurile, pseudohalogenurile şi cele în care mercurul se leagă la carbon sau azot, cu excepţia fluorurii care este puternic disociată. Disociaţia electrolitică a sărurilor din această clasă scade în următoarea ordine :

$$HgCl_2 > HgBr_2 > Hg(SCN)_2 > HgJ_2 > Hg(CN)_2.$$

Reacţia între o sare oxigenată mercurică puternic disociată, de exemplu $Hg(NO_3)_2$ şi una care conţine unul din aceşti anioni X, va fi o reacţie al cărei echilibru va fi cu atît mai mult deplasat spre dreapta, cu cît sarea mercurică rezultată va fi mai puţin disociată :

$$Hg(NO_3)_2 + 2MeX \rightleftharpoons HgX_2 + 2MeNO_3.$$

Indicatorii folosiţi în mercurimetrie. Pentru sesizarea punctului de echivalenţă se folosesc indicatori interni (reactivi ai ionilor), dintre care unii dau precipitate, iar alţii dau compuşi solubili coloraţi.

Dintre indicatorii care dau precipitate cu excesul de ioni de mercur, la început s-a folosit ureea, apoi fericianura de potasiu. Ulterior s-a introdus nitroprusiatul de sodiu, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, care cu Hg^{2+} dă un compus greu solubil, $Hg[Fe(CN)_5NO]$, şi pentru care $S = 1{,}59 \cdot 10^{-10}$. Se mai foloseşte iodatul de potasiu.

Dintre indicatorii interni care dau compuşi solubili coloraţi se foloseşte difenil-carbazida (soluţie alcoolică 1%) şi difenil-carbazona (soluţie alcoolică 1%). Difenil-carbazida dă cu excesul de ioni Hg^{2+} un complex intern solubil colorat în roşu-violet, iar cu difenil-carbazona de asemenea un complex intern colorat în violet sau albastru, după gradul de aciditate al soluţiei.

Scanned with OKEN Scanner

Solubilitatea în apă a halogenurilor şi pseudohalogenurilor mercurice este diferită, şi anume :

$HgCl_2$, 6,60%(20 °C) ; $HgBr_2$, 0,62%(25 °C) ; $Hg(SCN)_2$, 0,07%(25 °C) ; HgJ_2, $6{,}36 \cdot 10^{-7}$% (19 °C) ; $Hg(CN)_2$, 8,00%(0 °C).

Deoarece iodura mercurică este greu solubilă în apă, iodurile nu se dozează prin titrarea cu soluţia de $Hg(NO_3)_2$. Se dozează deci numai clorurile, bromurile, sulfocianurile şi cianurile prin titrare cu soluţia de $Hg(NO_3)_2$.

a. Curba de titrare

Se ia de exemplu reacţia dintre o clorură şi $Hg(NO_3)_2$:

$$2NaCl + Hg(NO_3)_2 \rightleftharpoons HgCl_2 + 2NaNO_3$$

sau

$$2Cl^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons HgCl_2.$$

$HgCl_2$ rezultată, formează cu restul NaCl din soluţie următorul complex :

$$HgCl_2 + 2NaCl \rightleftharpoons Na_2[HgCl_4]$$

Pe măsură însă ce prin titrare NaCl dispare, au loc şi următoarele reacţii :

$$3Na_2[HgCl_4] + Hg(NO_3)_2 = 4Na[HgCl_3] + 2NaNO_3$$

şi

$$2Na[HgCl_3] + Hg(NO_3)_2 = 3HgCl_2 + 2NaNO_3,$$

$HgCl_2$ de disociază în modul următor:

$$HgCl_2 \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2\,Cl^-$$

pentru care :

$$K = \frac{[Hg^{2+}][Cl^-]^2}{[HgCl_2]} = 9{,}80 \cdot 10^{-15}. \qquad (1)$$

Deoarece la titrarea Cl^- cu $Hg(NO_3)_2$ corespunde totdeauna un consum de Hg^{2+} puţin mai mare decît 1 Hg^{2+} pentru $2Cl^-$, rezultă că disocierea $HgCl_2$ după reacţia :

$$HgCl_2 \rightleftharpoons HgCl^+ + Cl^-$$

este confirmată şi pe această cale, întrucît ionii Cl^- care rezultă din această reacţie vor reacţiona de asemenea cu ionii Hg^{2+} din $Hg(NO_3)_2$.

Deoarece complecşii $[HgCl_4]^{2-}$ şi $[HgCl_3]^-$ sînt destul de mult disociaţi, se va face abstracţie de prezenţa lor în soluţie în vederea calculului curbei de titrare. În acelaşi scop, se va face abstracţie şi de disociaţia clorurii mercurice în $HgCl^+$ şi Cl^-.

Scanned with OKEN Scanner

— Pînă la punctul de echivalență, se consideră deci că în soluție există numai molecule de $HgCl_2$ și NaCl. Din (1)

$$K = \frac{[Hg^{2+}][Cl^-]^2}{[HgCl_2]} = 9{,}80 \cdot 10^{-15},$$

rezultă :

$$[Hg^{2+}] = K \cdot \frac{[HgCl_2]}{[Cl^-]^2}. \qquad (2)$$

În cazul unei soluții $2 \cdot 10^{-1}\ m$ de Cl^-, dacă se titrează cu o soluție $10^{-1}\ m$ de $Hg(NO_3)_2$, pentru 10% Cl^- titrat :

$[HgCl_2] = 9{,}09 \cdot 10^{-3}$, iar
$[Cl^-] = 1{,}64 \cdot 10^{-1}$, de unde
$[Hg^{2+}] = 3{,}31 \cdot 10^{-15}$ respectiv $pHg = 14{,}48$.

— La punctul de echivalență, în soluție există molecule de $HgCl_2$ și cum din reacția :

$$HgCl_2 \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2Cl^-$$

$$[Cl^-] = 2\,[Hg^{2+}],$$

înlocuind în (1) se obține :

$$K = \frac{[Hg^{2+}](2[Hg^{2+}])^2}{[HgCl_2]},$$

de unde :

$$[Hg^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{[HgCl_2]}{4} K} = 4{,}97 \cdot 10^{-6}$$

și $pHg = 5{,}30$.

— După punctul de echivalență se va calcula $[Hg^{2+}]$ în funcție de excesul de $Hg(NO_3)_2$, considerînd că acesta va fi total disociat. Pentru 0,1% exces de $Hg(NO_3)_2$,

$$[Hg^{2+}] = 5{,}00 \cdot 10^{-5}$$

și $pHg = 4{,}30$.

În tabela 99 sînt date valorile pHg pentru diferite momente ale titrării, iar în figura 56 este reprezentată curba de titrare corespunzătoare.

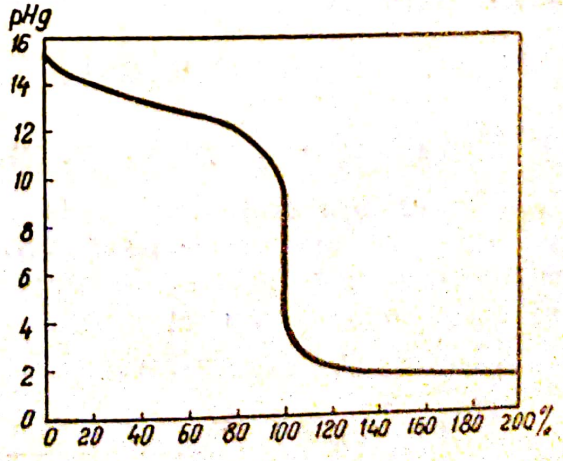


Fig. 56. Curba de titrare a Cl^- cu Hg^{2+}.

Tabela 99

Valorile *p*Hg pentru diferite momente ale titrării Cl^- cu $Hg(NO_3)_2$

$Hg(NO_3)_2$ adăugat, în %	$[HgCl_2]$	$[Cl^-]$	$[Hg^{2+}]$	*p*Hg
10	$9{,}09 \cdot 10^{-3}$	$1{,}64 \cdot 10^{-1}$	$3{,}31 \cdot 10^{-15}$	14,48
20	$1{,}67 \cdot 10^{-2}$	$1{,}33 \cdot 10^{-1}$	$8{,}84 \cdot 10^{-15}$	14,06
50	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$	$6{,}65 \cdot 10^{-2}$	$7{,}38 \cdot 10^{-14}$	13,13
80	$4{,}44 \cdot 10^{-2}$	$2{,}22 \cdot 10^{-2}$	$8{,}83 \cdot 10^{-13}$	12,05
90	$4{,}74 \cdot 10^{-2}$	$1{,}06 \cdot 10^{-2}$	$4{,}13 \cdot 10^{-12}$	11,38
99	$4{,}98 \cdot 10^{-2}$	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	$4{,}78 \cdot 10^{-10}$	9,32
99,9	$4{,}998 \cdot 10^{-2}$	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	$4{,}90 \cdot 10^{-9}$	8,31
100	$5{,}00 \cdot 10^{-2}$	$9{,}94 \cdot 10^{-6}$	$4{,}97 \cdot 10^{-6}$	5,30
100,1	—	—	$5{,}00 \cdot 10^{-5}$	4,30
101	—	—	$4{,}98 \cdot 10^{-4}$	3,30
110	—	—	$4{,}76 \cdot 10^{-3}$	2,32
150	—	—	$2{,}00 \cdot 10^{-2}$	1,70
200	—	—	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$	1,48

b. Eroarea de titrare

Dacă se folosește nitroprusiatul de sodiu ca indicator, trebuie să se calculeze momentul cînd apare precipitatul de $Hg[Fe(CN)_5NO]$ pentru care $S = 1{,}59 \cdot 10^{-10} = [[Fe(CN)_5NO]^{2-}] \cdot [Hg^{2+}]$ și deci precipitarea va avea loc cînd :

$$[Hg^{2+}] = \frac{1{,}59 \cdot 10^{-10}}{[[Fe(CN)_5NO]^{2-}]}.$$

Pentru ca precipitatul să apară pentru 0,1% exces de $Hg(NO_3)_2$ cînd $[Hg^{2+}] = 5{,}00 \cdot 10^{-5}$, va trebui ca în conformitate cu formula de mai sus să rezulte :

$$[[Fe(CN)_5NO]^{2-}] = 3{,}18 \cdot 10^{-6},$$

adică $9{,}48 \cdot 10^{-4}$ g $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ la 1 000 ml soluție.

Experiența arată însă că la o asemenea concentrație în nitroprusiat de sodiu, nu apare precipitatul. La titrarea Cl^- cu $Hg(NO_3)_2$ se adaugă o soluție de nitroprusiat de sodiu de 20%, astfel încît la 200 ml soluție să existe 0,06 g (0,3 ml), adică $[[Fe(CN)_5NO]^{2-}] = 10^{-3}$.

La această concentrație,

$$[Hg^{2+}] = \frac{S}{[[Fe(CN)_5NO]^{2-}]} = \frac{1{,}59 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}} = 1{,}59 \cdot 10^{-7},$$

Scanned with OKEN Scanner

deci precipitatul de nitroprusiat mercuric pentru acest adaos de indicator apare înaintea punctului de echivalență calculat plecînd de la reacția :

$$HgCl_2 \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2Cl^-$$

pentru care :

$$K = 9{,}80 \cdot 10^{-15}.$$

Pentru $[Hg^{2+}] = 1{,}59 \cdot 10^{-7}$, dacă inițial $V = 80$ ml, iar la sfîrșitul titrării $V = 100$ ml, atunci :

$$[HgCl_2] = \frac{80}{100} \cdot 10^{-1} = 8 \cdot 10^{-2}$$

și conform reacției (2) se obține :

$$[Cl^-] = \sqrt{K \frac{[HgCl_2]}{[Hg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{9{,}80 \cdot 10^{-15} \cdot 8{,}00 \cdot 10^{-2}}{1{,}59 \cdot 10^{-7}}} = 7{,}02 \cdot 10^{-5}.$$

Dacă inițial volumul soluției era de 80 ml, iar la sfîrșitul titrării de 100 ml, atunci în momentul cînd trebuie să apară precipitatul de nitroprusiat mercuric, se obține

$$[Cl^-] = 7{,}02 \cdot 10^{-5},$$

adică :

$$\frac{100 \cdot 7{,}02 \cdot 10^{-5}}{1\,000} = 7{,}02 \cdot 10^{-6} \text{ mol } Cl^-,$$

din care trebuie să se scadă cantitatea de Cl^- rezultată din disocierea clorurii mercurice în soluția în care $[Cl^-] = 7{,}02 \cdot 10^{-5}$. Pentru a calcula $[Cl^-]$ care rezultă din disociația $HgCl_2$ în soluția în care $[Cl^-]_{total} = 7{,}02 \cdot 10^{-5}$, se pleacă de la reacția :

$$HgCl_2 \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2\,Cl^-,$$

după care :

$$[Cl^-] = 2\,[Hg^{2+}].$$

Luînd în considerare expresia constantei de echilibru, se obține :

$$K = \frac{[Hg^{2+}][Cl^-]^2}{[HgCl_2]},$$

și deci :

$$[Hg^{2+}] = \frac{[HgCl_2]}{[Cl^-]^2} \cdot K.$$

Pentru :

$$[Cl^-] = 7{,}02 \cdot 10^{-5} \quad \text{și} \quad [HgCl_2] = 8 \cdot 10^{-2},$$

$$[Hg^{2+}] = \frac{8 \cdot 10^{-2}}{(7{,}02 \cdot 10^{-5})^2} \cdot 9{,}8 \cdot 10^{-15} = 1{,}59 \cdot 10^{-7},$$

Scanned with OKEN Scanner

deci $[Cl^-]$ rezultat din disociaţia $HgCl_2$ va fi :

$$2 \cdot 1{,}59 \cdot 10^{-7} = 3{,}18 \cdot 10^{-7},$$

adică în 100 ml sînt $3{,}18 \cdot 10^{-8}$ mol.

Rezultă deci că la *virajul* indicatorului, cantitatea titrabilă de Cl^- este de :

$$7{,}02 \cdot 10^{-6} - 3{,}18 \cdot 10^{-8} = 6{,}99 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

şi care, raportată la cantitatea de :

$$\frac{80 \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{1\,000} = 1{,}6 \cdot 10^{-2} \text{ mol } Cl^-$$

cît era iniţial, reprezintă o eroare de titrare de $-4{,}37 \cdot 10^{-2}$ %.

Tocmai de aceea se adaugă indicator în concentraţie mai mare, pentru ca precipitatul să apară cu puţin mai înaintea punctului de echivalenţă teoretic, deoarece, în fond, din cauza reacţiei $HgCl_2 \rightleftharpoons HgCl^+ + Cl^-$ care cauzează un consum de $Hg(NO_3)_2$ cu puţin mai mare (pentru 1 Hg^{2+} trebuie să corespundă 2 Cl^-), şi punctul de echivalenţă real este deplasat spre exces de reactiv şi în acest caz, punctul de echivalenţă observat (apariţia precipitatului de nitroprusiat mercuric) va coincide numai cu punctul de echivalenţă al reacţiei $2Cl^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons HgCl_2$.

Pentru titrarea clorurilor solubile cu soluţia de $Hg(NO_3)_2$ consumul de Hg^{2+} este mai mare decît acela socotit, adică $1Hg^{2+}$ pentru $2Cl^-$, cu 0,93%, adică pentru 2 echivalenţi de Cl^- se consumă 1,0093 echivalenţi de gH^{2+}, tocmai din cauza disocierii secundare a clorurii mercurice,

$$HgCl_2 \rightleftharpoons HgCl^+ + Cl^-,$$

iar ionii Cl^- care apar vor consuma ionii de Hg^{2+} de la $Hg(NO_3)_2$.

c. Prepararea şi titrarea soluţiei de azotat mercuric

Pentru obţinerea unei soluţii $Hg(NO_3)_2$ cu titru cunoscut se poate proceda în două moduri plecînd de la :

— HgO *chimic pur* (substanţă etalon) obţinut aşa după cum se arată mai jos[1]. Se cîntăreşte cantitatea necesară pentru normalitatea dorită,

[1] Se adaugă 500 ml soluţie 10% de $HgCl_2$ în 325 ml soluţie 1,5 *n* de NaOH, agitîndu-se continuu. Precipitatul de HgO se spală cu apă distilată pînă nu se mai colorează în roz cu fenolftaleină (pînă la îndepărtarea hidroxidului de sodiu). Se usucă în exsicator de vid pînă la pondere constantă. Se păstrează la adăpost de lumină.

care se dizolvă în minimum de acid azotic pur (lipsit de Cl^-) și se aduce la volum cunoscut în balon cotat. De exemplu, pentru o soluție de $Hg(NO_3)_2$ 10^{-1} *n* se cîntăresc 10,8301 g HgO și după dizolvare în acid azotic se aduce la 1 l;

— $Hg(NO_3)_2 \cdot {}^1/_2H_2O$ care se dizolvă în apă acidulată cu HNO_3, urmînd ca titrul soluției obținute să se stabilească cu NaCl.

În acest scop se cîntărește cantitatea de $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5\ H_2O$ pentru normalitatea dorită și se dizolvă în volumul corespunzător de apă acidulată cu HNO_3 pînă cînd soluția obținută este limpede. De exemplu, pentru 1 l soluție 10^{-1} *n*, se cîntăresc 17 g $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5\ H_2O$. Se cîntăresc apoi 0,10—0,15 g NaCl chimic pură și topită (substanță etalon) și se aduce într-un flacon de titrare. Se adaugă 100—150 ml apă și 0,3 ml soluție 20% de nitroprusiat de sodiu. Se titrează apoi la temperatura ordinară cu soluția de $Hg(NO_3)_2$ pînă la opalescență persistentă. Pentru a observa mai ușor punctul de echivalență, sub flaconul de titrare se așază o hîrtie neagră.

Se poate prepara o soluție de NaCl de normalitatea dorită plecînd de la NaCl chimic pură și topită. De exemplu, se cîntăresc 5,8460 g NaCl și în balon cotat se aduce cu apă la 1 l, obținîndu-se o soluție 10^{-1} *n*. Din această soluție se iau 10—20 ml, se diluează cu 100—150 ml apă și se titrează cu o soluție de $Hg(NO_3)_2$. Din volumul soluției de $Hg(NO_3)_2$ se scade, pentru 200 ml (volumul final după titrare), 0,20 ml (corecția de opalescență), ceea ce reprezintă volumul în plus de soluție de ioni Hg^{2+} necesar pentru punctul de echivalență teoretic, pentru a produce o opalescență vizibilă

Deoarece $HgCl_2$ formată în decursul titrării se disociază:

$$HgCl_2 \rightleftharpoons HgCl^+ + Cl^-$$

așa după cum s-a spus, consumul de $Hg(NO_3)_2$ este mai mare decît acela corespunzător reacției fundamentale:

$$2Cl^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons HgCl_2$$

și anume pentru un echivalent de Cl^- se consumă, nu un echivalent de Hg^{2+}, ci 1,0093 echivalenți Hg^{2+}. Din acest motiv, pentru a calcula titrul soluției de $Hg(NO_3)_2$, se înmulțește greutatea HgO cîntărit cu 1,0093, sau se înmulțește greutatea NaCl cu:

$$\frac{1}{1{,}0093} = 0{,}9908.$$

— Se poate obține o soluție de $Hg(NO_3)_2$ cu titrul cunoscut, plecînd de la mercur metalic, distilat și cîntărit, dizolvîndu-l pe baie de apă în HNO_3 liber de clor; se evaporă la uscare, apoi se ia cu apă acidulată cu HNO_3 și se aduce în balon cotat.

d. Dozări prin reacții cu formare de combinații puțin disociate

1. Dozarea clorurilor, bromurilor și sulfocianurilor. Pentru dozarea clorurilor, bromurilor și sulfocianurilor se procedează exact ca și la stabilirea titrului soluției de $Hg(NO_3)_2$ cu NaCl. Înainte de titrarea cu $Hg(NO_3)_2$, soluția se acidulează cu HNO_3.

Soluția de nitroprusiat de sodiu trebuie să fie relativ proaspătă (2—3 luni), altfel nitroprusiatul se descompune, iar HCN rezultat cauzează erori.

Se va titra de asemenea la temperatura ordinară, deoarece la temperatură mai ridicată (50—80°C), soluția de nitroprusiat, deși proaspăt preparată, se descompune, rezultînd HCN care dă erori la titrare (consum mai mare de $Hg(NO_3)_2$).

La titrarea bromurilor trebuie să se lucreze în soluții suficient de diluate, astfel încît, la punctul de echivalență, concentrația în $HgBr_2$ să fie sub limita de precipitare a acesteia, adică sub 0,62% (la 25°C). În caz contrar, precipită $HgBr_2$, care se poate confunda cu precipitatul de nitroprusiat mercuric, producînd astfel erori de titrare. De asemenea, la titrarea sulfocianurilor, la punctul de echivalență, concentrația în $Hg(SCN)_2$ va trebui să fie de cel mult 0,07% (la 25°C).

Din aceste motive titrarea bromurilor și sulfocianurilor se face cel mai bine în prezență de difenil-carbazidă sau de difenil-carbazonă.

La titrarea sulfocianurilor, drept indicator se poate folosi soluția de alaun feric. Se acidulează soluția cu HNO_3 și se titrează pînă la dispariția culorii roșii-brune. În acest caz se poate titra soluția de SCN^- și în concentrații mai mari, deoarece separarea din soluție a $Hg(SCN)_2$, nu influențează exactitatea titrării.

O dată cu creșterea temperaturii crește și disociația sulfocianurii mercurice și deoarece la temperaturi de peste 30°C, soluțiile saturate de $Hg(SCN)_2$ se colorează în roz cu ionul Fe^{3+}, titrarea va fi condusă la temperaturi mai joase, și anume sub 15°C. În aceste condiții, punctul de echivalență se sesizează ușor și titrarea este exactă.

Deoarece se observă mult mai ușor apariția decît dispariția culorii, se va lucra mai exact în modul următor : în soluția de sulfocianură se va adăuga un exces dintr-o soluție titrată de $Hg(NO_3)_2$, care se va retitra sub 15°C cu o soluție de KSCN în prezență de alaun feric, în mediu de HNO_3, pînă la apariția culorii slab-roz.

La titrarea clorurilor, din volumul soluției de $Hg(NO_3)_2$ se va scădea 0,20 ml, iar la titrarea bromurilor și sulfocianurilor se va scădea 0,13 ml, pentru un volum final al soluției de 200 ml.

În toate cazurile, această corecție reprezintă volumul de soluție de $Hg(NO_3)_2$ corespunzător formării nitroprusiatului mercuric necesar pentru observarea unei opalescențe.

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de clorură, bromură sau sulfocianură din proba analizată va fi:

$$g\ MeX = \frac{2 \cdot n \cdot T \cdot MeX}{Hg(NO_3)_2},$$

sau

$$g\ MeX = \frac{n \cdot F \cdot MeX}{10\,000}.$$

2. Dozarea iodurilor. Soluției care conține 0,13—0,15 g J^- în 10 ml i se adaugă 5 ml alcool de 95%, 2 picături dintr-o soluție de difenil-carbazonă (1% în alcool) și 1—2 picături HNO_3 *n*. Se titrează cu $Hg(NO_3)_2$ 10^{-2} *n* pînă la culoare slab-roz-violet.

Dacă se titrează cu soluții mai concentrate de $Hg(NO_3)_2$, se adaugă mai mult alcool (10 ml cînd se lucrează cu soluție 10^{-1} *n*).

Alcoolul se adaugă pentru a împiedica sedimentarea timpurie a HgJ_2, ceea ce ar împiedica virajul net al indicatorului.

3. Dozarea cianurilor. Cianurile se dozează mercurimetric în prezența nitroprusiatului de sodiu, în aceleași condiții ca și clorurile sau bromurile. Corecția pentru apariția opalescenței de nitroprusiat mercuric este de 0,07 ml, care se va scădea din volumul soluției de $Hg(NO_3)_2$.

Cianurile și acidul cianhidric se pot doza mercurimetric și altfel: în soluția de cianură sau de acid cianhidric se adaugă un exces dintr-o soluție titrată de $Hg(NO_3)_2$, se acidulează apoi cu HNO_3 și se retitrează excesul de $Hg(NO_3)_2$ cu o soluție de KSCN, în prezență de alaun feric și la temperatură sub 15°C.

Titrarea este posibilă în aceste condiții, deoarece cianura mercurică este mai puțin disociată decît sulfocianura mercurică.

Cantitatea de cianură din proba analizată va fi:

$$g\ MeCN = \frac{2n \cdot T \cdot MeCN}{Hg(NO_3)_2},\ \text{sau}\ g\ MeCN = \frac{n \cdot F \cdot MeCN}{10\,000}.$$

Față de dozarea halogenurilor și a pseudohalogenurilor pe cale argentometrică, dozarea acestora pe cale mercurimetrică prezintă unele avantaje. Astfel, dozarea pe cale mercurimetrică se poate face în soluții cu mult mai diluate, 10^{-2} *n* și chiar 10^{-3} *n*, cu o exactitate suficientă, ceea ce nu se poate realiza la dozarea argentometrică prin metoda Mohr sau Volhard.

De asemenea, față de metoda Mohr, mercurimetria prezintă avantajul de a se putea lucra în soluții acide și în prezența unor ioni metalici, care cu nitroprusiatul nu dau săruri greu solubile. Se poate titra astfel mercurimetric în prezență de Pb^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Zn^{2+} și Mn^{2+}. Prezența anionilor SO_4^{2-}, PO_4^{3-} și ClO_3^-, de asemenea, nu împiedică dozarea mercurimetrică a halogenurilor și a pseudohalogenurilor amintite.

4. Dozarea mercurului (săruri puternic disociate). Ionul Hg^{2+} din soluțiile sărurilor puternic disociate se poate doza prin titrare cu o soluție de clorură de sodiu. Ca indicator se folosește nitroprusiatul de sodiu.

Scanned with OKEN Scanner

O dată cu adaosul de indicator apare precipitatul de nitroprusiat mercuric. Se titrează în aceleaşi condiţii ca şi pentru dozarea halogenurilor şi a pseudohalogenurilor, dar pînă la dispariţia opalescenţei. Are loc următoarea reacţie :

$$Hg^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons HgCl_2.$$

Întrucît se observă mai uşor apariţia decît dispariţia opalescenţei, se va lucra pentru dozarea mercurului astfel : în soluţia sării mercurice se va adăuga un exces dintr-o soluţie titrată de NaCl. Excesul de NaCl se va titra cu o soluţie de $Hg(NO_3)_2$, în prezenţa nitroprusiatului de sodiu, pînă la apariţia opalescenţei de nitroprusiat mercuric, în aceleaşi condiţii ca şi la dozarea clorurilor.

5. Dozarea mercurului din compuşi organici. Compusul organic se dezagregă pe cale oxidativă umedă. În acest scop, se poate folosi, de exemplu, HNO_3 concentrat, amestec $H_2SO_4 + HNO_3$ sau $HNO_3 + KMnO_4$. Se foloseşte dezagregantul de la caz la caz, dar întotdeauna acesta trebuie ales astfel, încît mercurul să fie trecut într-o combinaţie oxigenată care să fie puternic disociată (azotat, sulfat, perclorat).

După îndepărtarea (pe baie de apă sau de nisip) a excesului de dezagregant, se reia cu apă acidulată cu acid azotic şi se adaugă un exces dintr-o soluţie titrată de NaCl care se retitrează în prezenţa nitroprusiatului de sodiu sau a altui indicator cu $Hg(NO_3)_2$.

Mercurul din alte combinaţii (minereuri etc.) se dozează la fel. Se dezagregă substanţa cu un astfel de dezagregant, încît mercurul să treacă într-o combinaţie oxigenată puternic disociată. Se dozează apoi mercurul aşa după cum s-a arătat mai înainte. Cantitatea de mercur din proba analizată va fi (dacă se lucrează cu soluţii $10^{-1}\,n$ de Cl^-) :

$$g\ Hg = \frac{n \cdot T \cdot Hg}{2NaCl} \text{ sau } g\ Hg = \frac{n \cdot F \cdot Hg}{20\,000}.$$

ANEXE

A. Titrări cu punct final extras (N. Gibson, R. White)

În analiza volumetrică sînt cazuri în care indicatorul nu se poate găsi în aceeaşi fază (acelaşi dizolvant) cu reactivul la a cărui variaţie de concentraţie trebuie să-şi schimbe culoarea. Astfel, la titrarea fosfaţilor şi arseniaţilor cu Bi^{3+} sau cu Pb^{4+}, soluţia cloroformică verde a ditizonei îşi schimbă culoarea cu excesul de reactiv. Ditizonatul metalic, nefiind solubil în soluţia acidă în care se titrează, va fi extras de către faza organică nemiscibilă cu apa. Punctul final va fi „extras".

Acest procedeu este indicat şi în cazul în care soluţia care se titrează este colorată. Astfel, la titrarea soluţiilor colorate cu $KMnO_4$ se foloseşte ca indicator clorura de metil-trifenil-arsoniu :

$$[AsCH_3(C_6H_5)_3]Cl.$$

Indicatorul este solubil în apă şi cu excesul de MnO_4^- formează permanganatul corespunzător :

$$[AsCH_3(C_6H_5)_3]MnO_4,$$

colorat în violet. Dacă în prealabil s-au adăugat 5 ml diclor-etan ($C_2H_4Cl_2$), permanganatul de metil-trifenil-arsoniu va fi extras, colorîndu-se în purpuriu. Este necesar deci ca, în cazul titrărilor cu punct final extras, să se agite puternic după fiecare adaos de reactiv.

În această categorie de titrări se mai aminteşte titrarea Fe^{2+} cu $Cr_2O_7^{2-}$, în prezenţă de $[AsCH_3(C_6H_5)_3]Cl$, formîndu-se la sfîrşitul titrării $[AsCH_3(C_6H_5)_3]_2Cr_2O_7$, care va fi extras de $C_2H_4Cl_2$ cu o coloraţie galbenă, precum şi titrarea SO_3^{2-} şi $S_2O_3^{2-}$ cu J_2. În acest din urmă caz, se lucrează în prezenţă de $[AsCH_3(C_6H_5)_3]J$, care cu excesul de J_2 formează $[AsCH_3(C_6H_5)_3]J_3$, care va fi extrasă de CCl_4 sau $HCCl_3$ (0,5 ml la 25 ml soluţie) cu o coloraţie violetă.

Scanned with OKEN Scanner

B. Determinarea intervalului de viraj al indicatorilor

În mod cu totul general, schimbarea de culoare a unui indicator în soluție corespunde următoarei transformări (făcînd abstracție de coeficienți) :

$$I + M \rightleftharpoons IM \qquad (1)$$

I este particula indicatorului, ion sau moleculă, căreia îi corespunde o anumită culoare; M este un ion pozitiv sau negativ (H^+, respectiv OH^- în cazul indicatorilor de pH, ion metalic în cazul indicatorilor de precipitare, complexometrici etc.) sau un electron în cazul indicatorilor redox. Particulelor MI le corespunde o altă culoare decît particulelor I.

Se poate admite deci că toți indicatorii se pot împărți în două mari clase :

a) indicatori reactivi ai ionilor (de pH, de precipitare, complexometrici) și

b) indicatori redox.

Culcarea soluției depinde, evident, de raportul concentrațiilor celor două forme I și MI, deci de raportul $\frac{[I]}{[MI]}$, sau cu alte cuvinte, culoarea soluției depinde de gradul de transformare α al procesului (1).

Rezultă că schimbarea de culoare a indicatorului nu are loc brusc; apare pentru un anumit grad de transformare, respectiv după un anumit consum de reactiv M, adică pentru un anumit α_1.

Schimbarea de culoare are loc în continuare o dată cu adaosul reactivului M și ochiul o sesizează pînă la un anumit α_2.

Se va putea deci exprima comportarea indicatorului în funcție de concentrația soluției în M.

Pentru indicatorii reactivi ai ionilor se va lucra cu exponentul de [M], adică $p\mathrm{M} = -\lg[\mathrm{M}]$, iar pentru indicatorii redox se va lucra cu potențialul redox al soluției :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} . \qquad (2)$$

Intervalul de pM, respectiv de E care corespunde transformării indicatorului de la $\alpha = 10\%$, pînă la $\alpha = 90\%$ se numește interval de viraj.

Curba care arată dependența dintre α și proprietatea soluției care interesează (pH, pM, E etc.) se numește curba caracteristică sau, simplu, caracteristica indicatorului. Intervalul de viraj va fi cuprins între $(p\mathrm{H})_{\alpha=10\%}$ și $(p\mathrm{H})_{\alpha=90\%}$, sau între $(p\mathrm{M})_{\alpha=10\%}$ și $(p\mathrm{M})_{\alpha=90\%}$, respectiv între $(E)_{\alpha=10\%}$ și $(E)_{\alpha=90\%}$ etc. (fig. 57).

Scanned with OKEN Scanner

Alegerea indicatorului în titrimetrie este legată nemijlocit de acest interval de viraj. Titrarea va fi cu atît mai exactă, cu cît schimbarea de culoare a indicatorului va avea loc mai aproape de punctul de echivalență. Cum în general ochiul sesizează schimbarea de culoare în interiorul intervalului de viraj, cunoașterea acestui interval prezintă în mod evident o mare importanță pentru chimistul analist.

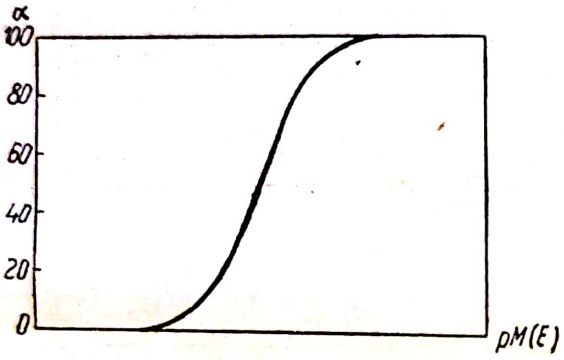


Fig. 57. Transformarea unui indicator în funcție de $-\lg[M]$, respectiv în funcție de E.

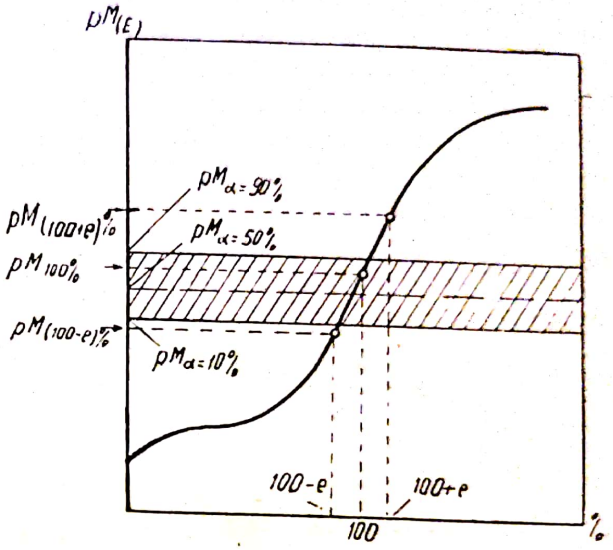


Fig. 58. Indicator bine ales. Intervalul de viraj este integral cuprins între $pM_{(100-e)\%}$ și $pM_{(100+e)\%}$.

În general, echilibrul (1) care corespunde comportării indicatorului în soluție este influențat de o serie de factori ca : temperatură, tăria ionică a soluției, constanta dielectrică a dizolvantului, concentrația indicatorului etc. Toți acești factori au o influență și asupra intervalului de viraj al indicatorului. Cum s-a amintit deci, intervalul de viraj depinde de condițiile de lucru.

În figura 58 se arată grafic importanța considerațiilor expuse în legătură cu alegerea indicatorului. Pentru a nu comite o eroare mai mare decît $\pm e\%$, indicatorul trebuie să-și schimbe culoarea între $(pM)_{(100-e)\%}$ și $(pM)_{(100+e)\%}$. Cu un cuvînt, pentru eroarea $\pm e\%$, intervalul de viraj al indicatorului ales trebuie să se afle între aceste două valori de pM, respectiv de potențial redox.

În general, indicatorul se alege astfel încît pM corespunzător pentru $\alpha = 50\%$ (se notează $pM_{1/2}$) să fie egal cu pM la punctul de echivalență sau cît mai aproape de $pM_{100\%}$. În acest caz, evident nu se comite o eroare sistematică. Vor interveni numai erorile experimentale întîmplătoare concretizate prin ceea ce se numește precizia metodei (dispersia rezultatelor în jurul valorii medii).

Indicatorul se mai poate alege şi astfel încît una dintre limitele intervalului său de viraj să fie cuprinsă între $pM_{(100-e)\%}$ şi $pM_{(100+e)\%}$ şi astfel încît aceste limite să fie cît mai aproape de $pM_{100\%}$ (fig. 59).

Dacă intervalul de viraj al indicatorului este mai mare decît $|pM_{(100-e)\%} - pM_{(100+e)\%}|$, se comite o eroare mai mare decît e (fig. 60) şi în acest caz trebuie să se folosească sau amestecuri de indicatori, sau soluţii de comparaţie, ori alte mijloace instrumentale şi în ultimă instanţă să se aleagă o altă metodă de analiză.

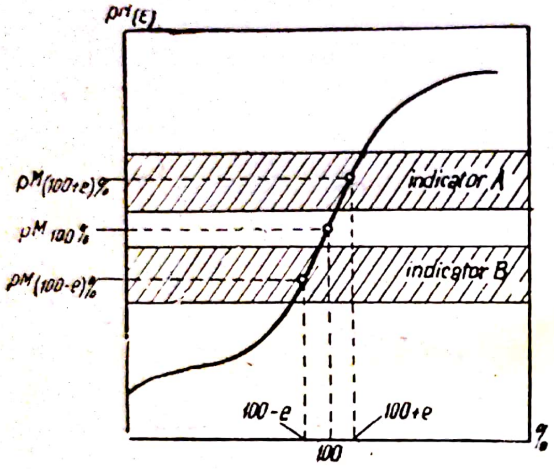


Fig. 59. Indicatori bine aleşi. Una din limitele intervalului de viraj al indicatorului se află în intervalul $pM_{(100-e)\%} - pM_{(100+e)\%}$

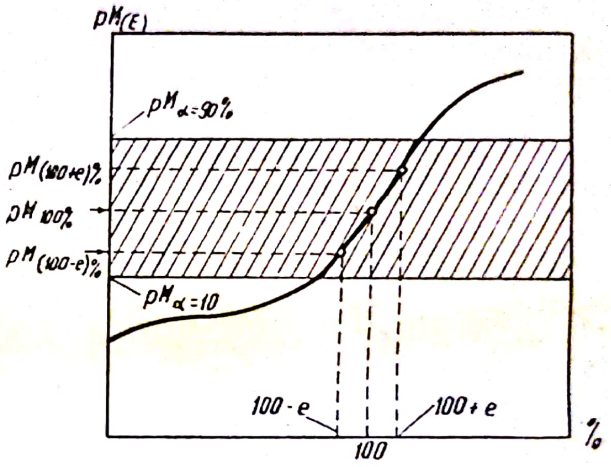


Fig. 60. Indicator greşit ales. Ambele limite ale intervalului de viraj sînt în afara intervalului $pM_{(100-e)\%} - pM_{(100+e)\%}$.

Pentru o serie de indicatori de pH şi redox, intervalul de viraj a fost determinat şi se găseşte în publicaţiile de specialitate. Pentru puţini indicatori de pH, intervalul de viraj a fost determinat în condiţii diferite de temperatură, forţă ionică a soluţiei, dizolvant etc. şi deci se poate afirma că numai pentru puţini indicatori, intervalul de viraj a fost determinat în condiţii de lucru concrete. Din acest motiv, determinarea acestui interval de viraj poate constitui o sarcină importantă a oricărui laborator de analize sau de cercetări.

După fixarea cadrului problemei, în cele ce urmează se va prezenta metodica de lucru pentru determinarea intervalului de viraj al indicatorilor, respectiv despre stabilirea curbei caracteristice a indicatorilor.

a. Metoda spectrofotometrică

1. Indicatori bicolori. După această metodă se determină în lumină monocromatică coeficientul molar zecimal de extincţie al celor două forme colorate ale indicatorului ε_1 şi ε_2, precum şi al amestecului celor două forme ε_a (coeficientul molar total de extincţie). Coeficientul total de ex-

tincție ε_a va fi dat de suma coeficienților molari de extincție ai celor două forme ε_1 și ε_2, evident luînd în considerare proporția fiecăruia, α și respectiv $1-\alpha$.

Se va putea deci scrie:

$$\varepsilon_a = \alpha\varepsilon_1 + (1 - \alpha)\,\varepsilon_2, \tag{3}$$

adică:

$$\alpha = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}.$$

Determinarea lui ε_1 *și* ε_2. Este necesar să se aducă indicatorul în forma 1 (culoarea 1) și în forma 2 (culoarea 2). În acest scop se prepară o soluție de indicator de o anumită concentrație. Se ia un anumit volum din această soluție și cu ajutorul reactivului M se aduce în forma 1. De exemplu, un indicator de *p*H se aduce cu un mic exces de HCl (cîteva picături) la forma HI (culoarea 1).

Pentru a aduce indicatorul în forma I^- (culoarea 2), unui anumit volum din soluția indicatorului i se adaugă o soluție de NaOH.

Pentru alți indicatori reactivi ai ionilor (complexometrici, sau utilizați în titrimetria prin precipitare etc.) forma 1 va fi I iar forma 2 va fi MI. Se ia un volum din soluția de indicator de concentrație cunoscută căruia i se adaugă soluția reactivului M în mic exces. De exemplu, pentru negru eriocrom T forma 1 va fi indicatorul în soluția tampon de $NH_4Cl + NH_4OH$ la $pH \approx 10$ (albastră). Forma 2 față de Mg^{2+} (roșie) va fi MgI, ce se obține prin adaosul cîtorva picături dintr-o soluție de $MgCl_2$ la soluția ce conține indicatorul ca atare.

Pentru indicatorii redox, forma 1 va fi indicatorul ca atare (în comerț), în stare redusă sau oxidată. Forma 2 se obține prin adaosul în mic exces al unui oxidant, respectiv al unui reducător în soluția formei 1.

Oricum s-ar lucra, trebuie să se cunoască precis concentrația indicatorului.

Pentru determinarea coeficientului molar de extincție ε_1, respectiv ε_2, se pleacă de la relația fundamentală a spectroscopiei de absorbție:

$$J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon cd} \tag{4}$$

care se poate pune și sub forma:

$$\lg \frac{J_0}{J} = \varepsilon cd = E,$$

respectiv $\varepsilon = \frac{E}{c \cdot d}$ = coeficientul molar (zecimal) de extincție;

E = extincția (zecimală) sau densitatea optică care se calculează cu ajutorul formulei: $E = 2 - \lg T$, în care T este transparența soluției exprimate în %; $T = 100 - A$, în care A este gradul de absorbție al soluției expri-

mat în % ; c este concentrația molară a indicatorului, iar d este grosimea stratului de soluție (lungimea tubului sau cuvei) exprimat în cm.

Pentru determinarea gradului de absorbție al soluției, A în %, sau a puterii de transmisie T exprimate de asemenea în %, se poate folosi un fotocolorimetru obișnuit tip FEK-M sau tip Lange etc. cu filtre.

Se recomandă ca filtrul folosit să aibă domeniul de transmisie cît mai îngust și regiunea din spectru în care ambele forme ale indicatorului să aibă coeficientul molar de extincție diferit, dar pe cît posibil mai mare.

Rezultatele vor fi suficient de precise, dacă filtrul are o bandă de transmisie de 50 mμ.

Pentru a ridica precizia măsurătorilor se va lucra numai prin metoda de nul prin compensarea fluxului luminos cu ajutorul diafragmei. Ca instrument de nul se recomandă un galvanometru cît mai sensibil.

Determinarea coeficientului molar total de extincție ε_a. Pentru determinarea coeficientului molar total de extincție ε_a la diferite grade de transformare a formei 1 în forma 2, se prepară o soluție de indicator din forma 1, care se împarte în mai multe porțiuni (10—15) de același volum. Fiecărei porțiuni i se adaugă din soluția reactivului M sau din soluția de oxidant ori reducător (pentru indicatorii redox).

Este necesar să se cunoască concentrația totală a indicatorului și a reactivului M în fiecare porțiune pentru a putea face reprezentarea grafică a curbei caracteristice $\alpha - p\mathrm{M}(E)$.

În cazul indicatorilor redox, curba caracteristică va fi construită în funcție de potențial, deci se va reprezenta curba $\alpha - E$. În acest caz, va trebui deci să se determine potențialul soluției (cu un montaj potrivit) după adaosul oxidantului, respectiv reducătorului în cele 10—15 porțiuni de soluție de indicator (de același volum), în aceleași condiții ca și la titrarea în care se va folosi indicatorul respectiv. De exemplu, dacă trebuie să se determine intervalul de viraj al unui indicator folosit la titrarea Fe^{2+} cu $Cr_2O_7^{2-}$, atunci indicatorul se adaugă în soluția de sare feroasă. Se adaugă acum în prima porțiune din soluția indicatorului soluția de bicromat într-o cantitate aproape de cea calculată. În a doua porțiune de soluție de indicator se va adăuga un volum din soluția de bicromat puțin mai mare și tot așa în continuare în celelalte porțiuni. Se obține astfel o serie de 10—15 soluții de indicator cu gradul de transformare de la zero la unu.

Aproape de potențialul de schimbare a culorii, adaosul din soluția de oxidant ($Cr_2O_7^{2-}$, Ce^{4+} etc.) sau de reducător se face cu o soluție cu mult mai diluată ($10^{-2}\,n$, $5 \cdot 10^{-3}\,n$) decît aceea folosită mai înainte.

În cazul indicatorilor redox, este foarte important ca în soluții să fie prezent, pe lîngă sistemul redox al reactivului cu care se titrează, și sistemul redox al formei care se titrează, deoarece comportarea indicatorului poate fi influențată și de acest din urmă sistem. Este, de exemplu, cazul difenil-aminei la titrarea Fe^{2+} cu $Cr_2O_7^{2-}$. (v. p. 315).

În cazul indicatorilor de pH, soluțiile de indicator cu diferite grade de transformare se vor obține numai cu ajutorul soluțiilor tampon. În acest scop, pentru indicatorii de pH se pornește de la 10—15 soluții tampon

(de același volum) cu valori crescătoare sau descrescătoare de pH, în care se adaugă același volum din soluția indicatorului (apoasă, alcoolică etc.).

În seria de 10—15 soluții cu indicator, ultimelor două porțiuni li se adaugă atîta reactiv M, respectiv oxidant sau reducător, încît transformarea indicatorului să fie completă (extincția nu mai variază).

2. Indicatori unicolori. Pentru indicatorii unicolori și numai în cazul cînd se vor utiliza în soluție pe deplin incoloră, $\varepsilon_1 = 0$, respectiv $\varepsilon_2 = 0$ (evident pentru domeniul vizibil). În acest caz, pentru $\varepsilon_1 = 0$,

$$\varepsilon_a = \alpha \cdot \varepsilon_2 \text{ și } \alpha = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_2} = \frac{\dfrac{E_a}{c_a \cdot d_a}}{\dfrac{E_2}{c_2 \cdot d_2}}. \tag{5}$$

Dacă se lucrează cu aceleași concentrații molare și cu aceleași cuve, se obține :

$$\alpha = \frac{E_a}{E_2}. \tag{5'}$$

Dacă $\varepsilon_2 = 0$, $\varepsilon_a = \alpha \cdot \varepsilon_1$ și

$$\alpha = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_1} \tag{6}$$

respectiv :

$$\alpha = \frac{E_a}{E_1}. \tag{6'}$$

Pentru indicatorii unicolori va trebui să se prepare evident numai forma 1, respectiv numai forma prin adaosul de reactiv M, sau de oxidant ori de reducător.

b. Metoda colorimetrică

Se poate folosi numai pentru indicatorii unicolori. Principiul metodei se bazează pe determinarea gradului de absorbție a luminii al unei serii de soluții de indicatori cu diferite grade de transformare, cu ajutorul unui colorimetru obișnuit, sau al unui fotocolorimetru, luînd ca etalon o soluție cu gradul de transformare 1.

În acest scop, se prepară o soluție de indicator în forma colorată, de concentrație cunoscută c. Se prepară apoi o serie de 10—15 soluții de indicator cu diferite grade de transformare în condițiile arătate anterior

(adaos de reactiv M, de oxidant sau de reducător, sau soluții tampon pentru indicatorii de pH). Se compară apoi la colorimetru sau la fotocolorimetru. În acest din urmă caz, se folosește tot metoda de nul prin compensarea fluxului luminos.

Se notează cu d grosimea stratului de soluție de indicator cu gradul de transformare 1, care are aceeași absorbție cu un strat de grosime d' din soluția de indicator cu gradul de transformare α și în care există M în concentrație cunoscută. În acest din urmă caz, se va putea scrie :

$$cd = \alpha cd', \text{ respectiv } \alpha = \frac{d}{d'}.$$

Se compară toate cele 10—15 soluții de indicator cu soluția cu $\alpha = 1$ și se va putea trasa curba caracteristică corespunzătoare ; în fiecare soluție se cunoaște [M], respectiv E (potențialul).

La determinarea intervalului de viraj al indicatorilor redox unicolori prin metoda colorimetrică, în afară de măsurarea optică propriu-zisă, se va ține seamă de toate considerațiile expuse la metoda spectrofotometrică pentru indicatorii redox bicolori.

Indicatorii unicolori se pot folosi cu mult succes chiar fără a lua în considerare intervalul lor de viraj. În scopuri titrimetrice, pentru acești indicatori este important să se cunoască valoarea pM ($M = H^+$, Ca^{2+}, Mg^{2+} etc., E) la care apare sau dispare culoarea (ochiul sesizează mai ușor apariția decît dispariția culorii). Valoarea pM sau E de apariție sau de dispariție a culorii indicatorului se poate stabili și vizual, în aceleași condiții ca și pe cale instrumentală.

Observații importante

1. Pentru ca rezultatele obținute la determinarea intervalului de viraj al indicatorilor să poată fi riguros folosite în practica analitică, este necesar ca aceste determinări să aibă loc în aceleași condiții ca și în cazul folosirii indicatorului. Este deci necesar să se lucreze cu aceeași concentrație de indicator, prezența acelorași substanțe în soluție, aceeași temperatură, alcool, coloizi etc.

2. O dată cu determinarea intervalului de viraj pe cale spectrofotometrică se face și observarea cu ochiul a schimbării de culoare. Se notează apoi valorile de pM, respectiv de E, între care ochiul sesizează schimbarea culorii. Intervalul de viraj astfel determinat se ia în considerare la alegerea indicatorului în titrimetrie.

Determinarea pe cale vizuală a intervalului de viraj se repetă de 2—3 ori.

3. După efectuarea determinării intervalului de viraj prin oricare metodă, se deduce valoarea pM, respectiv E, pentru $\alpha = 50\%$. Această valoare se notează cu $p\mathrm{M}_{1/2}$, respectiv $E_{1/2}$, și se ia în considerare la alegerea indicatorului, astfel încît să fie cît mai aproape de $p\mathrm{M}_{100\%}$, respectiv $E_{100\%}$.

Scanned with OKEN Scanner

Greutăţile atomice ale elementelor (1961

Elementul	Simbol	Nr. de ordine	Greutatea atomică	Elementul	Simbol	Nr. de ordine	Greutatea atomică
Actiniu	Ac	89	227	Mendeleeviu	Md	101	[256]
Aluminiu	Al	13	26,97	Mercur (Hidrargir)	Hg	80	200,61
Americiu	Am	95	[243]	Molibden	Mo	42	95,95
Argint	Ag	47	107,880	Neodim	Nd	60	144,27
Argon	Ar	18	39,944	Neon	Ne	10	20,183
Arsen	As	33	74,91	Neptuniu	Np	93	[237]
Astatiniu	At	85	[210]	Nichel	Ni	28	58,69
Aur	Au	79	197,2	Niobiu	Nb	41	92,91
Azot (Nitrogen)	N	7	14,008	Nobeliu	No	102	[254]
Bariu	Ba	56	137,36	Osmiu	Os	76	190,2
Beriliu	Be	4	9,013	Oxigen	O	8	16,0000
Berkeliu	Bk	97	[247]	Paladiu	Pd	46	106,7
Bismut	Bi	83	209,00	Platină	Pt	78	195,23
Bor	B	5	10,82	Plumb	Pb	82	207,21
Brom	Br	35	79,916	Plutoniu	Pu	94	[244]
Cadmiu	Cd	48	112,41	Poloniu	Po	84	210
Calciu	Ca	20	40,08	Potasiu (Kaliu)	K	19	39,100
Californiu	Cf	98	[251]	Praseodim	Pr	59	140,92
Carbon	C	6	12,010	Prometiu	Pm	61	[145]
Ceriu	Ce	58	140,13	Protactiniu	Pa	91	231
Cesiu	Cs	55	132,91	Radiu	Ra	88	226,05
Clor	Cl	17	35,457	Radon	Rn	86	222
Cobalt	Co	27	58,94	Reniu	Re	75	186,31
Cripton	Kr	36	83,80	Rhodiu	Rh	45	102,91
Crom	Cr	24	52,01	Rubidiu	Rb	37	85,48
Cupru	Cu	29	63,54	Ruteniu	Ru	44	101,7
Curiu	Cm	96	[248]	Samariu	Sm	62	150,43
Disprosiu	Dy	66	162,46	Scandiu	Sc	21	44,96
Einsteiniu	Es	99	[254]	Seleniu	Se	34	78,96
Erbiu	Er	68	167,2	Siliciu	Si	14	28,09
Europiu	Eu	63	152,0	Sodiu (Natriu)	Na	11	22,997
Fermiu	Fm	100	[255]	Staniu	Sn	50	118,70
Fier	Fe	26	55,85	Stibiu (Antimoniu)	Sb	51	121,76
Fluor	F	9	19,00	Stronţiu	Sr	38	87,63
Fosfor	P	15	30,974	Sulf	S	16	32,066
Franciu	Fr	87	[223]	Taliu	Tl	81	204,39
Gadoliniu	Gd	64	156,9	Tantal	Ta	73	180,88
Galiu	Ga	31	69,72	Technetiu	Tc	43	[98,91]
Germaniu	Ge	32	72,60	Telur	Te	52	127,61
Hafniu	Hf	72	178,6	Terbiu	Tb	65	159,2
Heliu	He	2	4,003	Thoriu (Toriu)	Th	90	232,12
Hidrogen	H	1	1,0080	Titan	Ti	22	47,90
Holmiu	Ho	67	164,94	Tuliu	Tu	69	169,4
Indiu	In	49	114,76	Uraniu	U	92	238,07
Iod	J	53	126,91	Vanadiu	V	23	50,95
Iridiu	Ir	77	193,1	Wolfram	W	74	183,92
Lantan	La	57	138,92	Xenon	Xe	54	131,3
Litiu	Li	3	6,940	Yterbiu	Yb	70	173,04
Luteţiu (Casiopeiu)	Lu	71	174,99	Ytriu	Y	39	88,92
Magneziu	Mg	12	24,32	Zinc	Zn	30	65,377
Mangan	Mn	25	54,93	Zirconiu	Zr	40	91,22

În paranteze drept sînt trecute greutăţile atomice ale izotopilor cu cel mai lung timp de înjumătăţire.

Scanned with OKEN Scanner

Constantele de disociație ale unor electroliți la temperatura obișnuită

Acizi anorganici

Acidul		Formula	Constanta de disociație
Azotos		HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$
Azothidric		HN_3	$2{,}14 \cdot 10^{-5}$
Arsenic	K_1	H_3AsO_4	$5{,}62 \cdot 10^{-3}$
Arsenic	K_2		$1{,}70 \cdot 10^{-7}$
Arsenic	K_3		$2{,}95 \cdot 10^{-12}$
Arsenios	K_1	H_3AsO_3	$5{,}8 \cdot 10^{-10}$
Arsenios	K_2		$3 \cdot 10^{-14}$
Boric	K_1	H_3BO_3	$5{,}8 \cdot 10^{-10}$
Boric	K_2		$1{,}8 \cdot 10^{-13}$
Boric	K_3		$1{,}6 \cdot 10^{-14}$
Carbonic	K_1	H_2CO_3	$3{,}72 \cdot 10^{-7}$
Carbonic	K_2		$5{,}73 \cdot 10^{-11}$
Cianhidric		HCN	$7{,}2 \cdot 10^{-10}$
Cloros		$HClO_2$	10^{-2}
Cromic	K_1	H_2CrO_4	$1{,}8 \cdot 10^{-1}$
Cromic	K_2		$3{,}2 \cdot 10^{-7}$
Cianic		HCON	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$
Fluorhidric		HF	$7{,}2 \cdot 10^{-4}$

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Acidul		Formula	Constanta de disociaţie
Fosforic	K_1	H_3PO_4	$7{,}52 \cdot 10^{-3}$
Fosforic	K_2		$6{,}23 \cdot 10^{-8}$
Fosforic	K_3		$1{,}3 \cdot 10^{-12}$
Fosforos	K_1	H_3PO_3	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
Fosforos	K_2		$7 \cdot 10^{-7}$
Hipocloros		$HClO$	$3{,}16 \cdot 10^{-8}$
Hipobromos		$HBrO$	$2 \cdot 10^{-9}$
Hipoiodos		HJO	$2 \cdot 10^{-11}$
Hiposulfuros		$H_2S_2O_4$	$4 \cdot 10^{-3}$
Hipofosforos		H_3PO_2	10^{-2}
Iodic		HJO_3	$1{,}67 \cdot 10^{-1}$
Osmic		H_2OsO_5	$8 \cdot 10^{-13}$
Pirofosforic	K_1	$H_4P_2O_7$	$1{,}4 \cdot 10^{-1}$
Pirofosforic	K_2		$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
Pirofosforic	K_3		$2{,}1 \cdot 10^{-7}$
Pirofosforic	K_4		$4{,}06 \cdot 10^{-10}$
Selenios	K_1	H_2SeO_3	$3 \cdot 10^{-3}$
Selenios	K_2		$5 \cdot 10^{-8}$
Selenic	K_2	H_2SeO_4	10^{-2}

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

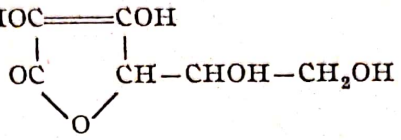
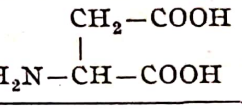
Acidul		Formula	Constanta de disociație
Silicic	K_1	H_2SiO_3	10^{-10}
Silicic	K_2		10^{-12}
Sulfuric	K_2	H_2SO_4	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
Sulfuros	K_1	H_2SO_3	$1{,}72 \cdot 10^{-2}$
Sulfuros	K_2		$6{,}24 \cdot 10^{-8}$
Sulfhidric	K_1	H_2S	$3{,}31 \cdot 10^{-7}$
Sulfhidric	K_2		$2 \cdot 10^{-15}$
Stibios	K_1	H_3SbO_3	10^{-11}
Stibic	K_1	H_3SbO_4	$4 \cdot 10^{-5}$
Sulfocianhidric		HSCN	10^{-4}
Teluros	K_1	H_2TeO_3	$3 \cdot 10^{-3}$
Teluros	K_2		$2 \cdot 10^{-8}$

Baze anorganice

Baza		Formula	Constanta de disociație
Amoniacul		NH_3	$1{,}79 \cdot 10^{-5}$
Hidroxidul de bariu	K_2	$Ba(OH)_2$	$2{,}3 \cdot 10^{-1}$
Hidroxidul de calciu	K_2	$Ca(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-2}$
Hidroxidul de argint		AgOH	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
Hidroxidul arsenios		$As(OH)_3$	10^{-14}
Hidroxilamina		NH_2OH	$1{,}07 \cdot 10^{-8}$
Hidrazina		$NH_2\text{-}NH_2$	$1{,}55 \cdot 10^{-6}$
Hidroxidul de plumb	K_1	$Pb(OH)_2$	$9{,}6 \cdot 10^{-4}$
Hidroxidul de plumb	K_2		$3{,}0 \cdot 10^{-8}$

Scanned with OKEN Scanner

Acizi organici

Acidul		Formula	Constanta de disociație
Acetic		CH_3COOH	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$
Adipic	K_1	$(CH_2)_4(COOH)_2$	$3{,}70 \cdot 10^{-5}$
Adipic	K_2		$3{,}86 \cdot 10^{-6}$
Ascorbic	K_1		$7{,}94 \cdot 10^{-5}$
Ascorbic	K_2		$1{,}62 \cdot 10^{-12}$
d-Asparagic			$1{,}35 \cdot 10^{-4}$
Acetil-acetic		CH_3-COCH_2-COOH	$2{,}62 \cdot 10^{-4}$
Acrilic		$CH_2=CH-COOH$	$5{,}6 \cdot 10^{-5}$
Benzilic		$(C_6H_5)_2COH-COOH$	$9{,}2 \cdot 10^{-4}$
Benzoic		C_6H_5-COOH	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$
Brom-acetic		$BrCH_2-COOH$	$2{,}05 \cdot 10^{-3}$
n-Butiric		$CH_3-(CH_2)_2-COOH$	$1{,}48 \cdot 10^{-5}$
Clor-acetic		$ClCH_2-COOH$	$1{,}55 \cdot 10^{-3}$
Cian-acetic		$CNCH_2-COOH$	$3{,}56 \cdot 10^{-3}$
o-Clor-benzoic		ClC_6H_4-COOH	$1{,}20 \cdot 10^{-3}$
m-Clor-benzoic			$1{,}51 \cdot 10^{-4}$
p-Clor-benzoic			$1{,}04 \cdot 10^{-4}$
Citric	K_1	$C_3H_4(OH)\ (COOH)_3$	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$
Citric	K_2		$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Citric	K_3		$4{,}0 \cdot 10^{-6}$

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Acidul	Formula	Constanta de disociație
Diclor-acetic	$Cl_2CH-COOH$	$5\cdot10^{-2}$
Fumaric (trans) K_1	$HC-COOH$ ‖ $HC-COOH$	10^{-3}
Fumaric (trans) K_2		$4{,}8\cdot10^{-5}$
Fenolul	C_6H_5-OH	$1{,}28\cdot10^{-10}$
Fenil-acetic	$C_6H_5-CH_2-COOH$	$5{,}2\cdot10^{-5}$
o-Ftalic K_1	$C_6H_4(COOH)_2$	$1{,}3\cdot10^{-3}$
o-Ftalic K_2		$3{,}9\cdot10^{-6}$
Formic	$HCOOH$	$1{,}77\cdot10^{-4}$
d-Gluconic	$CH_2OH(CHOH)_4-COOH$	$2{,}26\cdot10^{-4}$
Glicolic	$CH_2OH-COOH$	$1{,}54\cdot10^{-4}$
Glioxalic	$CHO-COOH$	$5\cdot10^{-4}$
Glutaric K_1	$(CH_2)_3(COOH)_2$	$4{,}58\cdot10^{-5}$
Glutaric K_2		$3{,}89\cdot10^{-6}$
Iod-acetic	JCH_2-COOH	$7{,}5\cdot10^{-4}$
m-Iod-benzoic	JC_6H_4-COOH	$1{,}6\cdot10^{-4}$
Itaconic K_1	$CH_2=C(COOH)CH_2-COOH$	$1{,}40\cdot10^{-4}$
Itaconic K_2		$3{,}56\cdot10^{-6}$
Lactic	$CH_3-CHOH-COOH$	$1{,}4\cdot10^{-4}$
Malic (I) K_1	$HO-CH-COOH$ | CH_2-COOH	$3{,}86\cdot10^{-4}$
Malic K_2		$1{,}29\cdot10^{-5}$

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Acidul		Formula	Constanta de disociație
Malonic	K_1	$CH_2(COOH)_2$	$1{,}40 \cdot 10^{-3}$
Malonic	K_2		$2{,}03 \cdot 10^{-6}$
Maleic (cis)	K_1	$HOOC-CH=HC-COOH$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$
Maleic (cis)	K_2		$2{,}6 \cdot 10^{-7}$
Oxalic	K_1	$(COOH)_2$	$6{,}5 \cdot 10^{-2}$
Oxalic	K_2		$6{,}1 \cdot 10^{-5}$
Propionic		CH_3-CH_2-COOH	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$
Picric		$C_6H_2(NO_2)_3OH$	$4{,}2 \cdot 10^{-1}$
Pimelic	K_1	$(CH_2)_5(COOH)_2$	$3{,}28 \cdot 10^{-5}$
Pimelic	K_2		$3{,}77 \cdot 10^{-6}$
Salicilic	K_1	$C_6H_4(OH)COOH$	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$
Salicilic	K_2		$3{,}6 \cdot 10^{-14}$
Succinic	K_1	$(CH_2)_2(COOH)_2$	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$
Succinic	K_2		$3{,}4 \cdot 10^{-6}$
Sulfanilic (1,4)		$H_2NC_6H_4SO_3H$	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$
Tartric (*d*)	K_1	$(CHOH)_2(COOH)_2$	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$
Tartric (*d*)	K_2		$4{,}55 \cdot 10^{-5}$
Tioglicolic		$HSCH_2-COOH$	$2{,}91 \cdot 10^{-4}$
Triclor-acetic		$Cl_3C-COOH$	$2{,}0 \cdot 10^{-1}$
Valerianic		$CH_3-(CH_2)_3-COOH$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$

Scanned with OKEN Scanner

Baze organice

Baza		Formula	Constanta de disociaţie
Aconitina		$C_{25}H_{39}O_9N(COCH_3)COC_6H_5$	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$
Anilina		$C_6H_5-NH_2$	$3{,}82 \cdot 10^{-10}$
Apomorfina		$C_{17}H_{17}O_2N$	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$
Benzidina	K_1	$H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$	$9{,}3 \cdot 10^{-10}$
Benzidina	K_2		$5{,}6 \cdot 10^{-11}$
Benzil-amina		$C_6H_5-CH_2-NH_2$	$2{,}35 \cdot 10^{-5}$
Brucina	K_1	$C_{23}H_{26}O_4N_2$	$9{,}2 \cdot 10^{-7}$
Brucina	K_2		$2{,}0 \cdot 10^{-12}$
Cafeina		$C_8H_{10}O_2N_4$	$4{,}9 \cdot 10^{-14}$
Chinina	K_1	$C_{20}H_{24}O_2N_2$	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$
Chinina	K_2		$1{,}75 \cdot 10^{-10}$
Chinolina		C_9H_7N	$6{,}3 \cdot 10^{-10}$
Chinidina	K_1	$C_{20}H_{24}O_2N_2$	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$
Chinidina	K_2		$1{,}0 \cdot 10^{-10}$
Codeina		$C_{17}H_{17}ON(OCH_3)OH$	$9{,}0 \cdot 10^{-7}$
Colchicina		$C_{22}H_{25}O_6N$	$4{,}5 \cdot 10^{-13}$
Coniina		$C_3H_7C_5H_{10}N$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$
Dietil-amina		$(C_2H_5)_2NH$	$9{,}6 \cdot 10^{-4}$
Dietil-anilina		$C_6H_5-N(C_2H_5)_2$	$3{,}65 \cdot 10^{-8}$
Dipropil-amina		$(C_3H_7)_2NH$	$1{,}03 \cdot 10^{-3}$
Emetina	K_1	$C_{29}H_{40}O_4N_2$	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$
Emetina	K_2		$2{,}3 \cdot 10^{-7}$

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Baza	Formula	Constanta de disociație
Etanol-amina	$H_2N-CH_2-CH_2OH$	$2,77 \cdot 10^{-5}$
Etil-amina	$C_2H_5NH_2$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
Etilen-diamina K_1	$NH_2-(CH_2)_2-NH_2$	$2,88 \cdot 10^{-5}$
Etilen-diamina K_2		$8,71 \cdot 10^{-8}$
o-Fenetidina	$C_2H_5OC_6H_4NH_2$	$2,97 \cdot 10^{-10}$
m-Fenetidina		$1,49 \cdot 10^{-10}$
p-Fenetidina		$1,8 \cdot 10^{-9}$
Fenil-hidrazina (la 40°C)	$C_6H_5NH-NH_2$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
p-Fenilen-diamina K_1	$C_6H_4(NH_2)_2$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
p-Fenilen-diamina K_2		$3,5 \cdot 10^{-12}$
Morfina	$C_{17}H_{19}O_3N$	$7,4 \cdot 10^{-7}$
Metil-amina	CH_3-NH_2	$4,38 \cdot 10^{-4}$
Narcotina	$C_{22}H_{23}O_7N$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Narceina	$C_{23}H_{27}O_8N$	$2;0 \cdot 10^{-11}$
α-Naftil-amina	$C_{10}H_7NH_2$	$8,36 \cdot 10^{-11}$
β-Naftil-amina		$1,29 \cdot 10^{-10}$
Nicotina K_1	$C_5H_4NC_4H_7NCH_3$	$7,0 \cdot 10^{-7}$
Nicotina K_2		$1,4 \cdot 10^{-11}$
Novocaina	$NH_2C_6H_4COO(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Pilocarpina K_1	$C_{11}H_{16}O_2N_2$	$7,0 \cdot 10^{-8}$
Pilocarpina K_2		$2,0 \cdot 10^{-13}$

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Baza	Formula	Constanta de disociație
Piperazina K_1	$C_4H_{10}N_2$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
Piperazina K_2		$3,7 \cdot 10^{-9}$
Piperidina	$C_5H_{11}N$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Piperina	$C_{17}H_{19}O_3N$	$1,0 \cdot 10^{-14}$
Piridina	C_5H_5N	$1,4 \cdot 10^{-9}$
Propil-amina	$C_3H_7NH_2$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
Solanina	$C_{32}H_{51}O_{11}N$	$2,2 \cdot 10^{-7}$
Sparteina K_1	$C_{15}H_{26}N_2$	$5,7 \cdot 10^{-3}$
Sparteina K_2		$1,0 \cdot 10^{-6}$
Stricnina K_1	$C_{21}H_{22}O_2N_2$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Stricnina K_2		$2,0 \cdot 10^{-12}$
Semicarbazida	$NH_2-CO-NHNH_2$	$1,05 \cdot 10^{-9}$
Tebaina	$C_{19}H_{21}O_3N$	$9,0 \cdot 10^{-7}$
Tetrametilen-diamina	$NH_2-(CH_2)_4-NH_2$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
o-Toluidina	$CH_3-C_6H_4-NH_2$	$2,47 \cdot 10^{-10}$
m-Toluidina		$4,92 \cdot 10^{-10}$
p-Toluidina		$1,18 \cdot 10^{-9}$
Trimetil-amina	$(CH_3)_3N$	$5,27 \cdot 10^{-5}$
Trietil-amina	$(C_2H_5)_3N$	$5,65 \cdot 10^{-4}$

Scanned with OKEN Scanner

Amfoliți

Amfolitul	Formula	K_a acid	K_b bază
Alanina	$C_2H_4NH_2COOH$	$1,35 \cdot 10^{-10}$	$2,19 \cdot 10^{-12}$
Arginina K_1	$H_2NC(=NH)NH(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$	$3,32 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
Arginina K_2			$1,05 \cdot 10^{-12}$
Asparagina	$HOOCCH(NH_2)CH_2CONH_2$	$1,41 \cdot 10^{-7}$	$1,41 \cdot 10^{-12}$
Acidul asparagic K_1	$C_2H_3NH_2(COOH)_2$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$1,17 \cdot 10^{-13}$
Acidul asparagic K_2		$1,51 \cdot 10^{-10}$	—
Codeina	$C_{17}H_{17}ON(OCH_3)OH$	$6,7 \cdot 10^{-9}$	$9,0 \cdot 10^{-7}$
Acidul cacodilic	$(CH_3)_2AsO \cdot OH$	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$
Fenil-alanina	$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)COOH$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$
Leucina	$(CH_3)_2CHCH_2-CH(NH_2)COOH$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$
Lizina K_1	$NH_2(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$	$2,95 \cdot 10^{-11}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$
Lizina K_2		—	$1,52 \cdot 10^{-12}$
o-Oxi-chinolina	C_9H_6NOH	$3,1 \cdot 10^{-10}$	$6,2 \cdot 10^{-10}$
Tirozina	$HOC_6H_4CH_2CH(COOH)NH_2$	$3,98 \cdot 10^{-9}$	$3,17 \cdot 10^{-12}$

Scanned with OKEN Scanner

Potențialele normale redox ale unor sisteme

Sistemul redox	Potențialul normal E_0
$As^{5+} + 2e^- \rightleftharpoons As^{3+}$	1,00 V ($pH = 0$)
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$	0,58 V
$2BrO_3^- + 10e^- + 12H^+ \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$	1,48 V ($pH = 0$)
$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,27 V ($HNO_3 n$) ; 1,07 V ($H_2SO_4 n$) 1,10 V (H_2SO_4 $6m$) 0,99 V (HCl m)
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	0,17 V
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,84 V
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1,44 V (H_2SO_4 n) 1,28 V (HCl n) ; 1,61 V (HNO_3 n)
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36 V
$ClO_3^- + 6e^- + 6H^+ \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	1,45 V (calculat la $pH = 0$)
$CN^- - 2e^- \rightleftharpoons CN^+$	0,67 V ($pH = 0$) 0,02 V ($pH = 8$)
$C_2O_4^{2-} - 2e^- = 2CO_2$	−0,50 V (calculat)
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,78 V (H_2SO_4 n) 0,67 V (HCl n)
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	−0,44 V
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	0,41 V ($pH = 4-14$)
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0,91 V
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	0,35 V (HCl 10^{-1} n)
$J_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2J^-$	0,62 V

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Sistemul redox	Potențialul normal E_0
$J_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3J^-$	0,54 V
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,77 V (calculat la $pH = 0$)
$H_2O_2 - 2e^- \rightleftharpoons O_2 + 2H^+$	0,68 V ($pH = 0$)
$2JO_3^- + 10e^- + 12H^+ \rightleftharpoons J_2 + 6H_2O$	1,19 V ($pH = 0$)
$JO_3^- + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons J^+ + 3H_2O$	1,23 V
$MoO_2^{2+} + e^- + 2H^+ \rightleftharpoons MoO^{3+} + H_2O$	0,48 V (HCl $2n$)
$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,50 V ($pH = 0$)
$MnO_4^- + 3e^- + 4H^+ \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,67 V
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,61 V (KOH n)
$MnO_2 + 2e^- + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,30 V
$MnO_4^{2-} + 2e^- + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	0,50 V (KOH n)
$N_2H_4 - 4e^- \rightleftharpoons N_2 + 4H^+$	0,45 V
$NO_3^- + 2e^- + 3H^+ \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0,93 V (H_2SO_4 n)
$S^{2-} - 2e^- = S$	0,14 V ($pH = 0$)
$2S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-}$	0,22 V ($pH = 2-9$)
$SO_3^{2-} - 2e^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+$	0,33 V
$Sb^{5+} + 2e^- \rightleftharpoons Sb^{3+}$	0,80 V (HCl $3n$)
$Sb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Sb$	0,10 V
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,15 V (HCl n) ; 0,40 V (H_2SO_4 9 n)
$H_2SeO_3 + 4e^- + 4H^+ \rightleftharpoons Se + 3H_2O$	0,65 V
$Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$	0,03 V
$VO_2^+ + e^- + 2H^+ \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	1,30 V (H_2SO_4 8 n)
$VO^{2+} + e^- + 2H^+ \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0,36 V (H_2SO_4 n)
$WO_2^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons WO^{3+} + H_2O$	0,27 V (HCl conc.)

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Sistemul redox	Potențialul normal E_0
$J_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3J^-$	0,54 V
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,77 V (calculat la pH = 0)
$H_2O_2 - 2e^- \rightleftharpoons O_2 + 2H^+$	0,68 V (pH = 0)
$2JO_3^- + 10e^- + 12H^+ \rightleftharpoons J_2 + 6H_2O$	1,19 V (pH = 0)
$JO_3^- + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons J^+ + 3H_2O$	1,23 V
$MoO_2^{2+} + e^- + 2H^+ \rightleftharpoons MoO^{3+} + H_2O$	0,48 V (HCl 2n)
$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,50 V (pH = 0)
$MnO_4^- + 3e^- + 4H^+ \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,67 V
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,61 V (KOH n)
$MnO_2 + 2e^- + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,30 V
$MnO_4^{2-} + 2e^- + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	0,50 V (KOH n)
$N_2H_4 - 4e^- \rightleftharpoons N_2 + 4H^+$	0,45 V
$NO_3^- + 2e^- + 3H^+ \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0,93 V (H_2SO_4 n)
$S^{2-} - 2e^- = S$	0,14 V (pH = 0)
$2S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-}$	0,22 V (pH = 2—9)
$SO_3^{2-} - 2e^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+$	0,33 V
$Sb^{5+} + 2e^- \rightleftharpoons Sb^{3+}$	0,80 V (HCl 3n)
$Sb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Sb$	0,10 V
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,15 V (HCl n) ; 0,40 V (H_2SO_4 9 n)
$H_2SeO_3 + 4e^- + 4H^+ \rightleftharpoons Se + 3H_2O$	0,65 V
$Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$	0,03 V
$VO_2^+ + e^- + 2H^+ \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	1,30 V (H_2SO_4 8 n)
$VO^{2+} + e^- + 2H^+ \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0,36 V (H_2SO_4 n)
$WO_2^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons WO^{3+} + H_2O$	0,27 V (HCl conc.)

Scanned with OKEN Scanner

Solubilitatea în apă a unor substanțe greu solubile, la temperatura obișnuită

Precipitatul	Produsul de solubilitate	Solubilitatea mol/l
Halogenuri și pseudohalogenuri		
AgCl	$1{,}7\cdot10^{-10}$	$1{,}3\cdot10^{-5}$
AgBr	$3{,}3\cdot10^{-13}$	$5{,}8\cdot10^{-7}$
AgJ	$8{,}5\cdot10^{-17}$	$9{,}1\cdot10^{-9}$
AgCN	$7{,}1\cdot10^{-16}$	$2{,}7\cdot10^{-8}$
AgSCN	$1{,}16\cdot10^{-12}$	$1{,}1\cdot10^{-6}$
$Ag[Ag(CN)_2]$	$4\cdot10^{-12}$	$2\cdot10^{-6}$
$Ag_4[Fe(CN)_6]$	$1{,}5\cdot10^{-41}$	$2{,}2\cdot10^{-9}$
$Ag_3[Fe(CN)_6]$	$9{,}8\cdot10^{-26}$	$2{,}5\cdot10^{-7}$
$Ag_2[Fe(CN)_5NO]$	$7{,}8\cdot10^{-13}$	$5{,}8\cdot10^{-5}$
PbS	$1{,}1\cdot10^{-29}$	$3{,}3\cdot10^{-15}$
Sb_2S_3	$2{,}9\cdot10^{-59}$	$7{,}7\cdot10^{-13}$
SnS	10^{-28}	10^{-14}
ZnS	$7{,}4\cdot10^{-27}$	$8{,}5\cdot10^{-14}$
Carbonați		
Ag_2CO_3	$8{,}2\cdot10^{-12}$	$1{,}3\cdot10^{-4}$
$BaCO_3$	$4{,}9\cdot10^{-9}$	$6{,}9\cdot10^{-5}$
$CaCO_3$	$4{,}8\cdot10^{-9}$	$6{,}9\cdot10^{-5}$
$MgCO_3$	$1\cdot10^{-5}$	$3{,}3\cdot10^{-3}$
$PbCO_3$	$1{,}5\cdot10^{-13}$	$3{,}9\cdot10^{-7}$

Precipitatul	Produsul de solubilitate	Solubilitatea mol/l
Sulfuri		
Ag_2S	10^{-51}	$6{,}3\cdot10^{-18}$
As_2S_3	$4\cdot10^{-29}$	$8{,}1\cdot10^{-7}$
Bi_2S_3	$7{,}1\cdot10^{-61}$	$3{,}6\cdot10^{-13}$
CdS	$3{,}6\cdot10^{-29}$	$6\cdot10^{-15}$
$CoS(\alpha)$	$3{,}1\cdot10^{-23}$	$5{,}5\cdot10^{-12}$
CuS	$4\cdot10^{-38}$	$2\cdot10^{-19}$
FeS	$3{,}8\cdot10^{-20}$	$2\cdot10^{-10}$
HgS	$3\cdot10^{-53}$	$5{,}5\cdot10^{-27}$
MnS	$7\cdot10^{-16}$	$2{,}6\cdot10^{-8}$
$NiS(\alpha)$	$3\cdot10^{-21}$	$5{,}5\cdot10^{-11}$
$SrCO_3$	$9{,}4\cdot10^{-10}$	$2{,}7\cdot10^{-5}$
$ZnCO_3$	$6\cdot10^{-1}$	$7{,}7\cdot10^{-6}$
Fosfați		
Ag_3PO_4	$1{,}3\cdot10^{-20}$	$4{,}7\cdot10^{-6}$
$AlPO_4$	$5{,}8\cdot10^{-19}$	$7{,}6\cdot10^{-10}$
$BiPO_4$	$1{,}3\cdot10^{-23}$	$3{,}6\cdot10^{-12}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$2\cdot10^{-29}$	$7{,}1\cdot10^{-7}$
$CrPO_4$	$2{,}4\cdot10^{-23}$	$4{,}9\cdot10^{-12}$
$FePO_4$	$1{,}3\cdot10^{-22}$	$1{,}1\cdot10^{-11}$
$MgNH_4PO_4$	$2{,}5\cdot10^{-13}$	$6{,}3\cdot10^{-5}$
$Pb_3(PO_4)_2$	$1{,}1\cdot10^{-33}$	$1\cdot10^{-7}$
$Zn_3(PO_4)_2$	$9{,}1\cdot10^{-33}$	$1{,}6\cdot10^{-7}$

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Precipitatul	Produsul de solubilitate	Solubilitatea mol/l
Sulfați		
$BaSO_4$	$1{,}08 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$CaSO_4$	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	$7{,}8 \cdot 10^{-3}$
$PbSO_4$	$2{,}2 \cdot 10^{-8}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
$SrSO_4$	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$	$5{,}3 \cdot 10^{-4}$
Cromați		
Ag_2CrO_4	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	$6{,}5 \cdot 10^{-5}$
$BaCrO_4$	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$
$CaCrO_4$	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$
$PbCrO_4$	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$
$SrCrO_4$	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-3}$
Oxalați		
$Ag_2C_2O_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-11}$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$
BaC_2O_4	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$	$4{,}1 \cdot 10^{-4}$
$Fe(OH)_3$	$3{,}8 \cdot 10^{-38}$	$2 \cdot 10^{-10}$
$HgO(Hg^{2+} + 2OH^-)$	$1{,}4 \cdot 10^{-26}$	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$
$Mg(OH)_2$	$5{,}5 \cdot 10^{-12}$	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
$Mn(OH)_2$	$7{,}1 \cdot 10^{-15}$	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$
$Ni(OH)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-14}$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
$Pb(OH)_2$	$2{,}8 \cdot 10^{-16}$	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$
$Sb(OH)_3$	$4 \cdot 10^{-42}$	$2 \cdot 10^{-11}$
$Sn(OH)_2$	$5 \cdot 10^{-26}$	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$
$Sn(OH)_4$	$1 \cdot 10^{-56}$	$2 \cdot 10^{-12}$
$Sr(OH)_2$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	$4{,}4 \cdot 10^{-2}$
$Zn(OH)_2$	$4{,}5 \cdot 10^{-17}$	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$
CaC_2O_4	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$	$4{,}8 \cdot 10^{-5}$
MgC_2O_4	$8{,}6 \cdot 10^{-5}$	$9{,}1 \cdot 10^{-3}$
SrC_2O_4	$5{,}6 \cdot 10^{-8}$	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$
Hidroxizi		
$Ag_2O(Ag+ + OH^-)$	$2 \cdot 10^{-8}$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$
$Al(OH)_3$	$1{,}9 \cdot 10^{-33}$	$2{,}9 \cdot 10^{-9}$
$Bi(OH)_3$	$4{,}3 \cdot 10^{-31}$	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$
$Ca(OH)_2$	$3{,}1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$
$Cd(OH)_2$	$1{,}2 \cdot 10^{-14}$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
$Cr(OH)_3$	$6{,}7 \cdot 10^{-31}$	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$
$Co(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-16}$	$3{,}7 \cdot 10^{-6}$
$Cu(OH)_2$	$5{,}6 \cdot 10^{-20}$	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$
$Fe(OH)_2$	$4{,}8 \cdot 10^{-16}$	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$
Sulfocianuri metalopiridinice		
$[CoPy_4](SCN)_2$	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$	$4{,}12 \cdot 10^{-3}$
$[CuPy_2](SCN)_2$	$2{,}46 \cdot 10^{-9}$	$8{,}5 \cdot 10^{-4}$
$[NiPy_4](SCN)_2$	$4{,}34 \cdot 10^{-7}$	$4{,}77 \cdot 10^{-3}$
$[ZnPy_2](SCN)_2$	$1{,}56 \cdot 10^{-6}$	$1{,}16 \cdot 10^{-2}$
Diverse		
Ag_3AsO_3	$4{,}5 \cdot 10^{-19}$	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$
Ag_3AsO_4	$1 \cdot 10^{-19}$	$7{,}7 \cdot 10^{-6}$
$AgJO_3$	$5 \cdot 10^{-8}$	$2{,}24 \cdot 10^{-4}$
$BaMnO_4$	$2{,}46 \cdot 10^{-10}$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
$Pb(JO_3)_2$	$3{,}1 \cdot 10^{-13}$	$4{,}26 \cdot 10^{-5}$
$Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$	$1{,}61 \cdot 10^{-30}$	$2{,}30 \cdot 10^{-5}$

Scanned with OKEN Scanner

Constantele de nestabilitate ale unor compleeşi

$$K = \frac{[M]\,[A]^n}{[MA_n]} = K_1 \cdot K_2 \ldots K_{n-1} \cdot K_n$$

Complexul	t °C	Tăria ionică	K	Observaţii
$[Ag(NH_3)_2]^+$	30	0,5—5,0	$9{,}31 \cdot 10^{-8}$	
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	30	0,5—5,0	$7{,}56 \cdot 10^{-8}$	
$[Co(NH_3)_4]^{2+}$	30	0,5—5,0	$2{,}80 \cdot 10^{-6}$	
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	30	1,0—2,0	$3{,}1 \cdot 10^{-33}$	
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	25	1	$2{,}51 \cdot 10^{-18}$	
$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	22	2,0	$5{,}3 \cdot 10^{-20}$	
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	30	0,5—5,0	$1{,}86 \cdot 10^{-9}$	
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	30	0,5—5,0	$3{,}46 \cdot 10^{-10}$	
$[Ag(CH_3-NH_2)_2]^+$	25	0,5	$2{,}09 \cdot 10^{-7}$	
$[Zn(CH_3-NH_2)_4]^{2+}$	19	0,1	$2{,}00 \cdot 10^{-8}$	
$[Cd(CH_3-NH_2)_4]^{2+}$	25	2,15	$2{,}82 \cdot 10^{-7}$	
$[Cu(CH_3-NH_2)_4]^{2+}$	15	—	$1{,}59 \cdot 10^{-8}$	
$[Hg(CH_3-NH_2)_2]^{2+}$	25	0,5	$1{,}26 \cdot 10^{-18}$	
$[CdPy_4]^{2+}$	25	0;1	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	Py = piridină
$[CuPy_2]^{2+}$	25	0,5	$4{,}16 \cdot 10^{-5}$	
$[FeDyp_3]^{2+}$	25	0,33	$2{,}6 \cdot 10^{-18}$	Dyp=α, α′-dipiridil
$[FePh_3]^{2+}$	25	0	$5{,}0 \cdot 10^{-22}$	Ph=*o*-fenantrolină
$[ZnPh_3]^{2+}$	25	0,1	$1 \cdot 10^{-17}$	
$[AgEn_2]^+$	16	—	$1{,}45 \cdot 10^{-8}$	En=etilen-diamină
$[CdEn_2]^{2+}$	30	0,5	$8{,}15 \cdot 10^{-13}$	
$[CoEn_3]^{3+}$	30	1,0	$2{,}04 \cdot 10^{-49}$	
$[CuEn_2]^{2+}$	30	0,5	$2{,}52 \cdot 10^{-20}$	
$[FeEn_2]^{2+}$	30	1,2	$3{,}01 \cdot 10^{-10}$	
$[Cu(OH)_4]^{2-}$	20	diferită	$7{,}6 \cdot 10^{-17}$	
$[In(OH)_4]^-$	20	—	$2{,}5 \cdot 10^{-30}$	
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	25	diferită	$3{,}6 \cdot 10^{-16}$	
$[AlF_6]^{3-}$	25	0,53	$1{,}44 \cdot 10^{-20}$	
CrF_3	25	0,5	$5{,}1 \cdot 10^{-11}$	
FeF_3	25	0,5	$8{,}7 \cdot 10^{-13}$	
$[InF_4]^-$	20	1,0	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$	
$[ThF_3]^+$	25	0,5	$1{,}1 \cdot 10^{-16}$	
$[UO_2F_3]^-$	20	—	$3{,}4 \cdot 10^{-11}$	

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Complexul	t °C	Tăria ionică	K	Observații
$[ZrF_3]^+$	25	2,0	$1,2 \cdot 10^{-22}$	
$[AgCl_2]^-$	25	0,0	$1,76 \cdot 10^{-5}$	
$[AuCl_4]^-$	18	—	$5 \cdot 10^{-22}$	
$[BiCl_4]^-$	25	1,0—2,0	$1,7 \cdot 10^{-4}$	
$[CdCl_4]^{2-}$	18	1,0—1,6	$(9,3 \cdot 10^{-3})$	
$HgCl_2$	25	0,5	$1,7 \cdot 10^{-13}$	
$[HgCl_4]^{2-}$	25	—	$6,00 \cdot 10^{-17}$	
$[PbCl_3]^-$	25	0,0	$1,4 \cdot 10^{-2}$	
$[PdCl_4]^{2-}$	25	1,0—4,0	$6 \cdot 10^{-14}$	
$[PtCl_4]^{2-}$	—	—	10^{-16}	
$[TlCl_4]^-$	25	0,1—0,2	$4 \cdot 10^{-19}$	
$[BiBr_4]^-$	20	1,5—1,6	$1,5 \cdot 10^{-8}$	
$[CdBr_4]^-$	25	3,0	$2 \cdot 10^{-4}$	
$HgBr_2$	25	0,5	$4,8 \cdot 10^{-18}$	
$[HgBr_4]^{2-}$	25	0,5	$1,0 \cdot 10^{-21}$	
$[PbBr_4]^{2-}$	25	0,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	
$[TlBr_4]^-$	—	0,1—0,2	$1,3 \cdot 10^{-24}$	
$[CdJ_4]^{2-}$	25	0,0	$8 \cdot 10^{-7}$	
$[HgJ_4]^{2-}$	25	diferită	$5,00 \cdot 10^{-31}$	
$[PbJ_4]^{2-}$	25	0,0	$1,42 \cdot 10^{-4}$	
$[Ag(CN)_2]^-$	—	diferită	10^{-21}	
$[Au(CN)_2]^-$	—	—	$5,0 \cdot 10^{-39}$	
$[Cd(CN)_2]^{2-}$	25	3,0	$1,41 \cdot 10^{-19}$	
$[Co(CN)_6]^{4-}$	—	$CoCl_2$ $5m$	$8,13 \cdot 10^{-20}$	
$[Co(CN)_6]^{3-}$	2	diferită	10^{-64}	
$[Cu(CN)_4]^{3-}$	25	0	$5,0 \cdot 10^{-32}$	
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	18	—	10^{-35}	
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	18	—	10^{-42}	
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	25	0,05—0,20	$4,0 \cdot 10^{-42}$	
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	18	0,1—0,2	$1,3 \cdot 10^{-17}$	
$[Ag(SCN)_2]^-$	25	2,2	$2,7 \cdot 10^{-8}$	
$[Ag(SCN)_4]^{3-}$	25	2,2	$9,3 \cdot 10^{-11}$	
$[Bi(SCN)_4]^-$	20—25	diferită	$3,93 \cdot 10^{-4}$	
$[Cd(SCN)_4]^{2-}$	30	2,0	$1,67 \cdot 10^{-2}$	
$[Co(SCN)_4]^{2-}$	25	—	$1,00 \cdot 10^{-3}$	

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Complexul	t °C	Tăria ionică	K	Observaţii
$[Cu(SCN)_3]^{3-}$	18	4,2	$6,5 \cdot 10^{-6}$	
$FeSCN^{2+}$	25	0,0	$1,12 \cdot 10^{-3}$	
$Hg(SCN)_2$	25	0,35	$3,4 \cdot 10^{-18}$	
$[Hg(SCN)_4]^{2-}$	25	0,3	$5,9 \cdot 10^{-22}$	
$FeHPO_4^+$	30	0,665	$3,5 \cdot 10^{-10}$	
$[Th(H_2PO_4)_2]^{2+}$	25	2,0	$7,1 \cdot 10^{-9}$	
$CuP_2O_7^{2-}$	25	0,1	$2,0 \cdot 10^{-7}$	
$[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$	25	0,1	$1,0 \cdot 10^{-9}$	
$MgP_2O_7^{2-}$	19	0,02	$2,0 \cdot 10^{-6}$	
$NiP_2O_7^{2-}$	25	0,1	$1,5 \cdot 10^{-6}$	
$[Ni(P_2O_7)_2]^{6-}$	25	0,1	$6,5 \cdot 10^{-8}$	
$[Zn(P_2O_7)_2]^{6-}$	25	—	$3,4 \cdot 10^{-7}$	
$CeP_2O_7^-$	25	0,5	$7,1 \cdot 10^{-18}$	
$AgSO_3^-$	25	2,0	$5,0 \cdot 10^{-6}$	
$CuSO_3^-$	20	1,0	$3,4 \cdot 10^{-8}$	
$[Hg(SO_3)_2]^{2-}$	18	3,0	$2,19 \cdot 10^{-23}$	
$FeSO_4^+$	18	0	$6,8 \cdot 10^{-5}$	
$[Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	20	—	$3,5 \cdot 10^{-14}$	
$[Cd(S_2O_3)_2]^{2-}$	25	0	$3,6 \cdot 10^{-7}$	
$CuSO_3^-$	25	2,0	$5,4 \cdot 10^{-11}$	
$[Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$	25	2,0	$6,0 \cdot 10^{-13}$	
$FeS_2O_3^+$	6,1	0	$5,59 \cdot 10^{-4}$	
$[Hg(S_2O_3)_2]^{2-}$	25	0	$3,6 \cdot 10^{-30}$	
$[AlOx_3]^{3-}$	—	$> 0,01$	$1,6 \cdot 10^{-17}$	$Ox = C_2O_4^{2-}$
$[CdOx_2]^{2-}$	25	0	$4,2 \cdot 10^{-6}$	
$[CeOx_3]^{3-}$	25	0	$5,0 \cdot 10^{-12}$	
$[CoOx_3]^{4-}$	25	0,1	$1,1 \cdot 10^{-8}$	
$[CuOx_2]^{2-}$	25	$> 0,1$	$9,1 \cdot 10^{-9}$	
$[FeOx_3]^{4-}$	25	0,5	$6 \cdot 10^{-6}$	
$[FeOx_3]^{3-}$	—	—	$6,3 \cdot 10^{-21}$	
$[MgOx_2]^{2-}$	25	0,02	$4,2 \cdot 10^{-5}$	
$[MnOx_2]^{2-}$	25	$> 0,1$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	
$[MnOx_3]^{3-}$	25,2	2,0	$3,82 \cdot 10^{-20}$	
$[NiOx_2]^{2-}$	25	$> 0,1$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	
$[ZnOx_2]^{2-}$	25	$> 0,1$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	

Scanned with OKEN Scanner

INDEX ALFABETIC

Acetonă, dozare 301
Acid boric, dozare 144
— carbonic, dozare 162
— cianhidric, dozare 300
— 1,2-ciclohexan-diamin-tetraacetic 464
— clorhidric soluţie, stabilirea titrului 178
— etilen-diamin-tetraacetic 462
— fosforic, dozare 163
— imino-diacetic 460
— β-naftol-sulfonic 376
— nitrilo-triacetic 460
— orto-clor-benzoic 133
— oxalic, substanţă etalon 131, 273
— —, soluţie 338
— —, dozare 165, 277, 335
Acid picric 103
Acid rozolic 104
— sulfo-salicilic 472
— sulfuros, dozare 164, 296
Acidimetrie 131
Aciditatea liberă în soluţiile sărurilor metalelor grele, dozare 138
Acizi 70
— tari, dozare cu baze tari 136
— dozare iodometrică 309, 312
— polivalenţi, dozare 162
Activitate 52
Albastru-brom-fenol 104, 375
— — timol 104
— timol 103, 104, 105
— variamin B 475
Alcalimetrie 178
Alegerea indicatorului în titrimetrie 521
Alegerea indicatorului la titrarea prin neutralizare 119
— — — — redox 256
— — — — cu complexoni 482
Aldehidă formică 497, 504
— — dozare 300
Alizarin-sulfonat de sodiu (alizarina S) 375, 406
Aluminiu, dozare 324, 491, 505
Amestecuri de indicatori 105, 375
Amfoliţi, constante de disociere 537
— redox 210
Amidon 252
Amino-acizi, dozare 145
Amoniac, dozare 186
—, — din sărurile de amoniu 186
—, — în prezenţa hexametilen-tetraminei 191
Analiza amestecului de acid sulfuros şi acid sulfuric 165
— — de carbonat şi de hidroxid alcalin 173, 174
— — de carbonat şi bicarbonat alcalin 174, 175
— — de fosfat primar şi secundar 175
Anilină, dozare 322
Anioni, dozare complexometrică 507
Apa oxigenată, dozare 278, 305
Aprecierea unei metode de analiză 22
Argint metalic, substanţă etalon 382
Argint, dozare 304, 412, 415, 440
Arsen, dozare 318, 330, 335
Arsenit, soluţie 338
Arseniaţi, dozare 301, 406
Arseniţi, dozare 279, 292
Azotat de argint, soluţie, preparare şi stabilirea titrului 382
Azotat mercuric, soluţie, preparare şi stabilirea titrului 514
Azotiţi, dozare 334

Scanned with OKEN Scanner

Bariu, dozare 303, 417, 426, 493
Baze 72
Baze tari, dozare cu acizi tari 181
Benzidină 250, 251, 376, 475
Bicromatometrie 313
Bicromaţi, dozare 282, 303
Bicromat, prepararea şi stabilirea titrului soluţiei 313
—, dozări cu ajutorul soluţiei de bicromat 314
Biiodat de potasiu, substanţă etalon 133, 326
Bioxid de mangan, dozare 281, 306
Bismut, dozare 457, 489
Borax, substanţă etalon 179
Brom, dozare din apa de brom 307
Bromatometrie 316
Bromaţi, dozare 304
—, dozare cu ajutorul soluţiei de bromat 318
Bromuri, dozare 326, 391, 392, 393 410, 516
Bromură şi bromat, dozări cu soluţie de 321

Cadmiu, dozare 259, 453, 487, 504, 505
Calciu, dozare 277, 335, 488, 493, 506
Calculul concentraţiei ionilor de hidrogen 73, 81, 97
— constantei de echilibru în reacţiile redox 224
— potenţialului la punctul de echivalenţă în titrarea redox 231
— raportului concentraţiilor la punctul de echivalenţă în titrarea redox 228
Caracteristica indicatorului 103, 520
Carbonat de sodiu, substanţă etalon 179
Carbonaţi alcalini, dozare 172
Cerică, soluţie, stabilirea titrului 332
Cerimetrie 331
Chelatometrie 457
Cianuri, dozare 300, 398, 400, 435, 440, 447, 517
—, — în prezenţa clorurilor 400
Clor, dozare din apa de clor 307
Cloraţi, dozare 282, 304
Clorură de metil-trifenil-arsoniu 519
Clorură de sodiu, substanţă etalon 383, 515
Clorură de potasiu, substanţă etalon 383
Cloruri, dozare 384, 387, 390, 399, 400, 401, 410, 516
—, — în prezenţa cianurilor 399
Cobalt, dozare 306, 446, 456, 488, 490, 501
Coeficient de activitate 52, 53, 58, 59, 61
Compararea mediilor 23
Complexarea selectivă 496
Complexometrie 429
Complecşi chelaţi 458
Complexonat de magneziu, preparare 492
— — zinc, preparare 492
Complexoni 460
Concordanţa determinărilor 18, 20
Constanta aparentă de formare a complexonaţilor 465, 468
Constanta de disociere a unor electroliţi 528
Constantele de disociere ale unor amfoliţi 537
Constanta de echilibru în reacţiile redox 224
Constanta de hidroliză 82, 86, 89
Constanta de nestabilitate a unor complecşi 542
Constanta de stabilitate a unor complexonaţi cu complexonul I 461
Constanta de stabilitate a unor complexonaţi cu complexonul III 463
Constanta termodinamică de echilibru 62
Corecţie de cîntărire exactă în aer 39
Crom, dozare 284, 491, 506
Cromaţi, dozare 288, 303
Cromazurol S 474
Cupru, dozare 308, 442, 444, 488, 504, 505
Curăţirea vaselor de sticlă 25
Curba de titrare la neutralizarea acizilor tari cu baze tari 133, 136
— — — — — acizilor slabi cu baze tari 139, 142
— — — — — acizilor slabi cu baze slabe 148, 149
— — — — — acidului fosforic cu hidroxid de sodiu 162
— — — cu acid tare a sărurilor cu hidroliză alcalină ale acizilor monovalenţi 167, 168, 170

Curba de titrare a unei sări alcaline a unui acid polivalent 171
— — — la neutralizarea unei baze tari cu acizi tari 134, 135, 180
— — — — — bazelor slabe cu acizi tari 183
— — — — — bazelor slabe cu acizi slabi 188
— — — — — piperazinei cu acid clorhidric 194
— — a unei sări acide a unei baze — polivalente 197
— — — a unei sări cu un acid tare a unei baze polivalente 196
— — — prin reacţii redox 233, 237, 239, 266, 269
— — — a unui amestec de reducători ($Sn^{2+}+Fe^{2+}$) 244
— — — a unui amestec de oxidanţi ($Fe^{3+}+Sn^{4+}$) 247
— — — prin precipitare 342, 343, 345, 347, 348
— — — cu azotat de argint a unui amestec de halogenuri 353, 357
— — — prin precipitare hidrolitică 419, 423
— — — în complexometrie 430, 432, 476, 479, 480
— — — cu azotat de argint a cianurilor 438
— — — în mercurimetrie 510, 511

Decomplexarea selectivă 496
Descompunerea selectivă a complexonaţilor 496
Determinarea intervalului de viraj al indicatorilor 520
Dibrom-fluoresceină 375
Diclor-fluoresceină 114, 375, 376
Difenil-amină 251, 375
Difenil-carbazidă 375, 509
Difenil-carbazonă 440, 447, 509
Diiod-fluoresceină 375
2,3-Dimercapto-1-propanol (BAL) 496
Dimetil-glioxima feroasă aminată 252
3,3'-Dimetilnaftidină 475
Disocierea apei 64
Dizolvanţi 49
— amfiprotolitici 64
— asemănători cu apa 50
— indiferenţi 49
Dizolvanţi ionolitici 65
— neasemănători cu apă 50
— neindiferenţi 50
Dispersia determinărilor 18, 20
Dispersie de selecţie 20
Distribuţie normală (Gauss) 17, 20
Distribuţie Student 20

Echivalent-gram 40
— — în reacţiile redox 213
Efect de chelatizare 458
Eliminarea rezultatelor îndoielnice 24
Eozină 114, 374, 376
Eroarea de titrare în titrimetria prin neutralizare 120
— — — — — redox 257
— — — — — prin precipitare 377
— — — — — cu complexoni 433, 482
— — — — — în mercurimetrie 512
Erori întîmplătoare 17
— sistematice 17
Eroarea medie pătratică a unei determinări 18, 20
Erori la măsurare volume 31
— — — a mediei 18, 20
Etilen-diamina, dozare 192
p-Etoxi-crisoidina 104, 375
Exponent de hidrogen 74
— — — (pH) neutru 77
— — hidroxil 76
— ionic 76
— redox pOx 236
— metalic 429
— redox 263
Exponentul indicatorului 102
Exprimarea concentraţiilor 42
Extracţia selectivă 498

Factorul unei soluţii 47
o-Fenantrolina feroasă 252
Fenol, dozare 321
Feroina 252
Fier, dozare 276, 306, 315, 334, 337, 457, 487, 505, 506
Fenolftaleina 104

Scanned with OKEN Scanner

Fluoresceina 114, 374, 376
Fluoruri, dozare 442
Fosfat primar, dozare 166
Fosfat secundar, dozare 175
Fosfaţi, dozare 406, 407, 411, 508
Ftalein-complexon 473

Grade de libertate 20
Grosimea norului de ioni 54

Heliantometrie 340
Hidrat de cloral 497, 504
Hidrazina, dozare 300, 320, 330
Hidrogen sulfurat, dozare 293, 295, 408
Hidroliza 81, 92
Hidrosulfit (ditionit), dozare 299
Hidroxid de sodiu, dozare 182
Hipocloriţi, dozare 307

Indicatori acido-bazic 98, 425
— — de culoare 99
— — de culoare, mecanismul schimbării culorii 99
— — micşti 105
— — universali 107
— — de fluorescenţă 113
— — de adsorbţie 113
— — turbidimetrici 116
Indicatori reactivi de cationi 469
— metalici 469
Indicatori redox 247, 366, 520
— — de culoare 248
— — reactivi ai ionilor 251
— — turbidimetrici 253
— — fluorescenţi 253
— — ireversibili 254
— — folosiţi în complexometrie 474
Indicatori folosiţi în titrimetria prin precipitare 362
— reactivi ai ionilor : externi 362, 426
— — — — : interni 363
— de adsorbţie 113, 368, 425
— de adsorbţie, mecanismul schimbării culorii 369
— de adsorbţie fluorescenţi 376
— de oxido-adsorbţie, mecanismul schimbării culorii 376
— folosiţi în titrimetria prin precipitare hidrolitică 425
— folosiţi în mercurimetrie 509
— complexometrici 469, 520
Indicarea sfîrşitului titrării în titrimetria cu complexoni 469
Indicarea sfîrşitului titrării cu punct final extras 519
Indigo-carmin 250, 254
Interval de viraj 366, 520
— — —, indicatori acido-bazici 101
— — —, — redox 248
— — —, — complexometrici 475
Interval de incredere 18, 21
Iod, prepararea şi stabilirea titrului uein soluţii 289, 290
—, dozare 301
Iodatometrie 325
Iodatometrie în soluţii acide 325, 327
Iodaţi, dozare 304
Iodometria 288
Iodatul de potasiu, indicator 509
— — — substanţa etalon 180
Iodură-amidon, indicator 252
Iodura de metil-trifenil-arsoniu 519
Ioduri, dozare 320, 326, 328, 329, 394, 395, 396, 397, 410, 441, 517
—, — în amestec cu iod 329
—, — în amestec cu cloruri 395
—, — în prezenţa clorurilor şi bromurilor 397

Magneziu, dozare 302, 310, 324, 487, 506
Mangan, dozare 283, 338
Măsurarea volumelor 26
Mercur, dozare 259, 298, 331, 450, 451, 452, 454, 455, 493, 506, 517, 518
Media aritmetică 18
Metiloranj 103, 254
Metode chelatometrice 457
Modificarea echilibrului în reacţiile redox 223
Modificarea potenţialului redox 214
Monoclorură de iod 333
Murexid 472

α-Nafto-flavona 253
Negru eriocrom T 471

Neutralizarea 73
— acizilor tari cu baze tari 133
— — polivalenţi (cu baze tari) 160
— — slabi (cu baze tari) 139
— — — cu baze slabe 146
— amestecurilor de acizi 150
— acizilor tari în amestec 150
— — — — — cu acizi slabi 150
— — slabi în amestec 152
— — — — —, în concentraţii egale 152
— — — — —, — — diferite 158
Nichel, dozare 306, 445, 447, 488, 490, 504
Nitriţi, dozare 280, 337
Nitro-derivaţi, dozare 337
Nitro-fenantrolina feroasă 252
Nitroprusiat de sodiu 509
Nor de ioni 54

Oxalat de sodiu, substanţă etalon 178, 273, 333
o-Oxi-chinoleina (oxina), dozare 323
Oxidare 200
Oxido-reducere 201
Oxizi alcalino-pământoşi, dozare 182

Permanganat, dozare 303
Permanganometrie 271
— în mediu puternic acid 276
— în mediu neutru 283
— în mediu puternic alcalin 285
Piperazină, curba de titrare 192, 193
Piroluzita, dozare 306
Plumb, dozare 198, 304, 417, 418, 427, 487
Potasiu, dozare 494, 495
Potenţial redox normal aparent 208
Potenţial redox 205
Potenţial normal redox 207
Potenţiale normale redox ale unor sisteme 538
Precipitare selectivă 497
Precizia unei metode 16
Prelucrarea rezultatelor analizei chimice 17
Procedee combinate de titrare complexometrică 504
Procedee speciale de titrare complexometrică 493
Produs ionic al apei 67, 68
Punct de echivalenţă 15

Reducători, dozare iodometrică 292
Reducere 201
*r*H 262
Rodamina B 253
— 6G 375
Roşu clor-fenol 104
— -crezol 104
— -fenol 104, 114
— -metil 104, 254, 375

Sare Mohr, substanţă etalon 274, 314, 334
Săruri 74
Săruri acide, dozare 165
— ale unor alcaloizi, dozare 198
— alcalino-pământoase ale acizilor organici, dozare 177
— de amoniu, dozare 198
— de magneziu, dozare 199
Selecţie redusă 20
Seleniţi, dozare 409
Sodiu, dozare 494, 495
Solubilitatea în apă a unor precipitate 540
Soluţie cerică, stabilirea titrului 332
— de acid clorhidric, stabilirea titrului 178
Soluţie de acid oxalic 338
— — amidon 252
— — arsenit de sodiu 338
— — azotat de argint 382
— — azotat mercuric 514
— — azotat (acetat) de plumb 403
— — bicromat 313
— — bromat 317
— — bromat şi bromură 321
— — carbonat de sodiu 427
— — comparaţie 117
— — complexon, stabilirea titrului 485
— — formiat alcalin 286
— — hidroxid de sodiu, stabilirea titrului 131
— — iod, stabilirea titrului 290

Scanned with OKEN Scanner

— — iodat 326, 328
— — metiloranj 340
— — sulfat feros 339
— — sulfat de potasiu, stabilirea titrului 417
— — sulfocianură, stabilirea titrului 412
— — tiosulfat, stabilirea titrului 339
— molară 43
— normală 44
— tampon 117
— tampon redox 209
— titanoasă, stabilirea titrului 377
Stabilirea titrului soluției de complexon III 485
— — — de permanganat 273
— — — de tiosulfat 339
Stabilitatea complexonaților 465
— sistemelor redox în apă 211
Staniu, dozare 279, 293, 316, 319
Stibiu, dozare 279, 302, 319, 330, 456
Stronțiu, dozare 303
Substanțe etalon (titrimetrice) 48
Sulfați, dozare 402, 404, 405, 427, 508
Sulfit, dozare 296
—, dozare în amestec cu tiosulfat 297
Sulfit acid, dozare 166
Sulfit, dozare în amestec cu sulfură 297
—, dozare în amestec cu sulfură și tiosulfat 298
Sulfocianuri, dozare 401, 516
Sulfuri solubile în apă, dozare 291, 408, 409, 410
— greu solubile în apă, dozare 291
—, dozare în amestec cu sulfit 297
—, dozare în amestec cu sulfit și tiosulfat 298

Tăria ionică 54
Teoria acido-bazică a indicatorilor de adsorbție 372
— cromoforică a indicatorilor acido-bazici 100
— cromoforo-ionică a indicatorilor acido-bazici 100
— ionică a indicatorilor acido-bazici 99
— polarizării moleculare a indicatorilor de adsorbție 369
— indicatorilor de oxido-adsorbție 376
Tiosulfat de sodiu, soluție, prepararea și stabilirea titrului 339
Tiosulfați, dozare 297
— în amestec cu sulfit, dozare 297
— în amestec cu sulfură și sulfit, dozare 298
Titanometria 336
Timolftaleina 104
Timpul de relaxare a norului de ioni 54, 56
Tiron (sarea disodică a acidului pirocatechin-3,5-disulfonic) 473
Titrarea amestecurilor de oxidanți 244
— amestecurilor de reducători 240
— complexometrică a amestecurilor de cationi 496
— complexometrică directă 486
— — indirectă 489
— — prin substituție 492
— — prin procedee speciale 494
— cu punct final extras 519
Titrimetria în medii neapoase 52
Titrul soluțiilor 45
Titru rațional 47
Trioxid de arsen, substanță etalon 274, 390, 317, 332
Tropeolina 00 103, 375

Umbeliferona 114, 376

Vanadiu, dozare 316
Var, analiza 182
Varianță 18
Verificarea vaselor de măsurat volume 36
Violet de piroeatechină 473
Viteza reacțiilor redox 221
Viteza de formare a complexonaților 503
Volum de echivalență 15
Volumetria chimică 16
— fizico-chimică (instrumentală) 16

Zaharuri reducătoare, dozare 280, 336
Zinc, dozare 259, 416, 427, 449, 487, 488, 504, 505

Scanned with OKEN Scanner

Tehnoredactor: Prosan Ilinca

Dat la cules: 28. 02. 62. Bun de tipar: 19. 06. 62. Apărut: 1962. Tiraj: 2000+120 leg. ½ pînză. Hîrtie: velină 80 g/m², 70×100/16. Coli editoriale: 38,364. Coli de tipar: 34,50. A.: 0232. C.Z. pentru bibliotecile mari: 545 (075.8). C.Z. pentru bibliotecile mici: 54.

Întreprinderea Poligrafică Cluj, Str. Brassai 5—7. 2142/1962.

Scanned with OKEN Scanner

Erată

Pag.	Rîndul	În loc de	Se va citi	Din vina
44	15 jos	$\frac{158,03}{5}\cdot 4,5\cdot 1-0^2$	$\frac{158,03}{5}\cdot 4,5\cdot 10^{-2}$	Editurii
48	20 jos	Na_2SO_4	K_2SO_4	Autorului
82	11	$H^+ + \overset{\uparrow\downarrow}{A}^- \quad H^+ + \overset{\uparrow\downarrow}{A}^- \quad \overset{\|\|}{Na}^+ + OH^-$	$H^+ + \overset{\uparrow\downarrow}{A}^- \quad \overset{\|\|}{Na}^+ + OH^-$	Editurii
86	4	$A^+ + \overset{\|\|}{Cl}^- \quad H^+ + \overset{\|\|}{Cl}^- \quad \overset{\uparrow\downarrow}{B}^+ + OH^-$	$H^+ + \overset{\|\|}{Cl}^- \quad \overset{\uparrow\downarrow}{B}^+ + OH^-$	Editurii
86	12	$[BOH] = \frac{[B^+][OH^-]}{[K_b]}$	$[BOH] = \frac{[B^+][OH^-]}{K_b}$	Tipografiei
216	3 jos	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}, E_0\ 0,71\ V$	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}, E_0\ 0,78\ V$	Autorului
243	1	în carè $[Sn^{2+}] = 10^{-1}$,	în care $[Sn^{2+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-1}$	Autorului
246	12	amestec de Fe^{3+} și Sn^{2+}	amestec de Fe^{3+} și Sn^{4+}	Tipografiei
474	5 jos	$E = E_0 + 0,0058 \lg \frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$	$E = E_0 + 0,058 \lg \frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$	Tipografiei

Scanned with OKEN Scanner